

Università degli Studi di Cagliari
Dipartimento di Scienze chimiche

**DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE E TECNOLOGIE CHIMICHE
E FARMACEUTICHE**

INDIRIZZO/CORSO IN SCIENZE E TECNOLOGIE CHIMICHE

XXIII ciclo
Settore scientifico disciplinare CHIM/02

Sintesi e Caratterizzazione di Leghe Nanocristalline per Saldatura Esenti da Piombo

Tesi di dottorato di:
Francesca Frongia

Supervisore:
Prof. Guido Ennas

Coordinatore Dottorato:
Prof. Mariano Casu

2007-2010

A Simone

*L'amore che ora ci unisce
non appartiene a questa terra
ove tutto è materiale ed effimero*

Indice

INTRODUZIONE.....	pag. 4
Capitolo I: Piombo, saturnismo e legislazione	
1.1 Piombo e Saturnismo.....	pag. 5
1.2 Legislazione.....	pag. 8
Capitolo II: Le leghe	
2.1 Leghe metalliche.....	pag. 15
2.2 Leghe per saldatura senza piombo “lead free”.....	pag. 22
Capitolo III: Nanomateriali	
3.1 Applicazioni correnti	pag. 26
3.2 Sintesi di metalli e leghe per via fisica.....	pag. 29
3.3 Sintesi di metalli e leghe per via chimica:	
a) riduzione in soluzione acquosa.....	pag. 30
b) riduzione in microemulsione.....	pag. 32
c) riduzione in presenza di tensioattivi.....	pag. 42
Capitolo IV: Parte sperimentale	
4.1 Tecniche di caratterizzazione	
a) Diffrazione di Raggi X.....	pag. 44
b) Microscopia elettronica	
b.1 Microscopia elettronica in trasmissione.....	pag. 46
b.2 Microscopia elettronica a scansione.....	pag. 47
c) Analisi termica	
c.1 Analisi termogravimetrica.....	pag. 48
c.2 Analisi termica differenziale.....	pag. 49
c.3 Analisi termica differenziale a scansione.....	pag. 50
4.2 Sintesi della lega $Sn_{57}Bi_{43}$	
4.2.1 Sintesi in soluzione acquosa.....	pag. 52
4.2.2 Sintesi in microemulsione.....	pag. 71
4.2.3 Sintesi in presenza di tensioattivi.....	pag. 79
4.3 Sintesi di leghe $CoBi$	pag. 104
4.3.1 Sintesi della lega $Co_{10}Bi_{90}$	pag. 107
4.3.2 Sintesi della lega $Co_{15}Bi_{85}$	pag. 115

Capitolo V: Conclusioni.....	pag. 120
<i>Ringraziamenti</i>	pag. 123
<i>Bibliografia</i>	pag. 125

INTRODUZIONE

La presente tesi di dottorato è dedicata alla sintesi di nuovi saldanti nanocristallini esenti da piombo.

Il piombo, infatti, è neurotossico e nell'uomo causa una serie di patologie generalizzate che vanno sotto il nome di "*saturnismo*". Pertanto sono state promulgate diverse leggi, a livello internazionale e nazionale, che impongono la riduzione e/o la completa eliminazione di questo elemento da materiali destinati a venire in contatto con l'uomo.

In letteratura sono riportate un centinaio di leghe senza piombo, alcune delle quali potenzialmente candidate alla sostituzione della lega eutettica Sn-Pb tuttora ampiamente utilizzata nelle saldature. Il recente sviluppo delle tecniche di preparazione di materiali in forma nanometrica ha suggerito di indirizzare il lavoro di ricerca in questa direzione al fine di preparare materiali nei quali vengono ulteriormente migliorate alcune caratteristiche relative all'uso degli stessi nelle micro e nano saldature.

Il presente lavoro ha portato all'ottenimento di alcune leghe binarie esenti da piombo, quali la Sn-Bi eutettica e la Co-Bi, ottenute attraverso la co-riduzione degli ioni precursori in soluzione acquosa, utilizzando come riducente il KBH_4 .

Per cercare di modulare le dimensioni e la polidispersività delle nanoparticelle, si sono svolti diversi percorsi di sintesi: il primo ha previsto l'utilizzo delle microemulsioni, il secondo ha sfruttato l'utilizzo dei soli tensioattivi, quali il CTAB (bromuro di cetiltrimetilammonio) e l'AOT [bis(2-etilesil) solfosuccinato di sodio] come modulatori della crescita delle particelle sintetizzate.

I prodotti ottenuti sono stati sottoposti a diverse tecniche di caratterizzazione strutturale, morfologica e termica attraverso la diffrazione di raggi X (XRD), la microscopia elettronica in trasmissione (TEM) e a scansione (SEM), l'analisi termica differenziale a scansione (DSC) e termogravimetrica (TGA).

Capitolo I:

Piombo, saturnismo e legislazione

1.1 Piombo e Saturnismo

Il piombo è l'82° elemento nella tavola periodica. E' un metallo noto dall'antichità ed è relativamente abbondante sulla crosta terrestre; la fonte principale è il solfuro di piombo (PbS), noto comunemente come galena.

Il piombo è un metallo lucido e bluastrò; è piuttosto tenero, duttile e malleabile ed è un mediocre conduttore di elettricità. E' molto resistente alla corrosione, al contatto con l'aria forma uno strato superficiale di ossido. E' il metallo tossico più comune ed è l'agente inquinante più abbondante nel nostro pianeta: figura al 2° posto nella lista delle sostanze pericolose indicate dall'ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) nel 1999.

È un elemento di prima necessità nella moderna industria mondiale, che si classifica al 5° posto per i consumi, dietro a ferro, rame, alluminio e zinco. Gli utilizzi maggiori del metallo sono nelle batterie, nei pigmenti, nelle munizioni, nella produzione di ceramica e nelle vernici. È inoltre presente nei cibi in scatola (ove il metallo contenuto nelle lattine saldate a piombo viene assorbito dall'alimento), negli insetticidi (e quindi, in parte, nei vegetali trattati con essi, come il tabacco), negli integratori chimici, nelle tinte per capelli e in molte altri prodotti di uso comune. L'uso del piombo tetraetile come antidetonante nelle benzine, che era una delle fonti più rilevanti di inquinamento atmosferico, è stato ormai completamente bandito in tutti i paesi.

Altre fonti di contaminazione da piombo sono le industrie di estrazione mineraria (il piombo può essere prodotto e diffuso come inquinante nell'atmosfera durante l'estrazione e la lavorazione industriale di altri metalli, come argento e oro, bismuto, ecc.).

La figura 1 mostra gli utilizzi più comuni di questo elemento: un rilevante utilizzo del piombo riguarda le leghe per saldatura, la più diffusa delle quali è l'eutettica Sn-Pb.

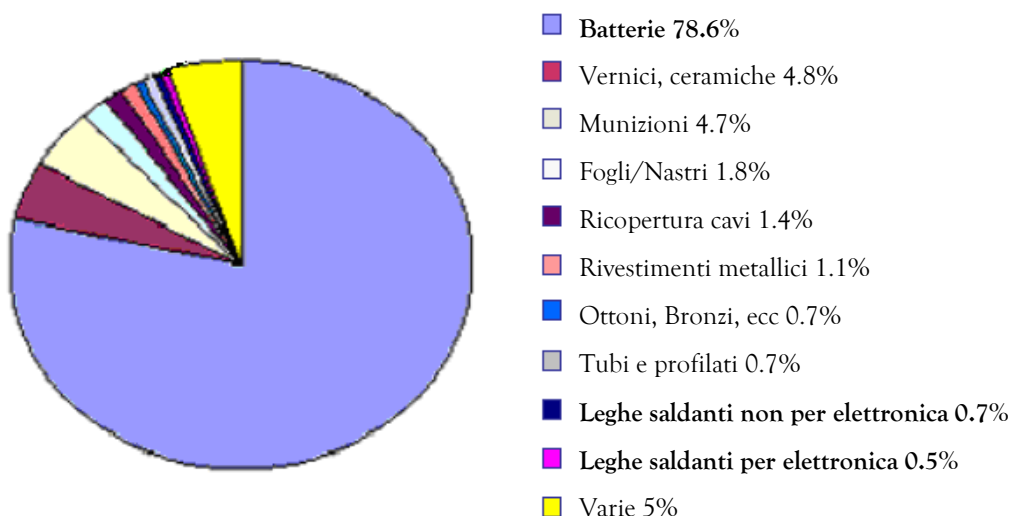


Fig.1. Diagramma a torta relativo al consumo globale di piombo.

Il piombo può essere assorbito per contatto con la pelle e le mucose, per inalazione e per ingestione.

La presenza di Pb nel sangue, all'interno dei globuli rossi, per la maggior parte legato all'emoglobina, provoca anemia. Attraverso il sangue, il piombo si distribuisce in tutti gli altri tessuti. Il suo assorbimento comporta danni ai reni: molti degli effetti sono reversibili, ma l'esposizione prolungata ad alti livelli di piombo induce una riduzione delle sue funzioni che può portare all'insufficienza renale¹.

Per la sua capacità di 'imitare' il calcio, si accumula nelle ossa e costituisce una componente stabile. Tale componente può essere mobilizzata, e quindi rientrare in circolo nel sangue, in particolari stati fisiologici di stress (gravidanza, allattamento, malattie), ma anche come conseguenza di un accresciuto apporto di calcio nella dieta.

La manifestazione più pericolosa dell'avvelenamento da piombo è quella a carico del sistema nervoso. Il piombo supera agevolmente la barriera emato-encefalica, con una velocità tale da potersi considerare un potente neurotossico a livello centrale. Gli effetti del piombo sul

¹ Nefropatia cronica Saturnina

cervello, con il conseguente ritardo mentale e deficit cognitivo, sono mediati da una sua interferenza con i tre principali sistemi di neurotrasmissione: il sistema dopaminergico, quello colinergico e soprattutto quello glutammatergico.

Negli adulti il danno si manifesta soprattutto con neuropatia periferica, che si ritiene dovuta a un processo di demielinizzazione delle fibre nervose (nel cervello, infatti, il piombo può generare funzioni anormali rendendo inattivi importanti enzimi che dipendono da zinco, rame e ferro). L'esposizione intensa ad elevate dosi di Pb (da 100 a 200µg/dl) provoca encefalopatia, i cui sintomi sono: vertigini, insonnia, cefalea, irritabilità e successivamente crisi convulsive e coma [1, 2].

L'avvelenamento da piombo viene curato con farmaci che esercitano un'azione 'chelante' sul metallo, ovvero molecole in grado di legare il piombo formando un complesso stabile che viene escreto. I farmaci più utilizzati per questa terapia sono il calcio-EDTA (sale di calcio dell'acido etilendiamminotetraacetico), l'acido dimercaptosuccinico (DMSA o BAL) e la penicillamina, un derivato della penicillina che però non ha azione antibatterica, ma solo chelante [3, 4, 5].

1.2 Legislazione

A causa dell'elevata tossicità del piombo, le grandi organizzazioni sanitarie mondiali ("World Health Organization" WHO) e americane ("Environmental Protection Agency" EPA, "Food and Drug Administration" FDA) si sono mobilitate e hanno emanato delle raccomandazioni al fine di promuovere la riduzione o la completa eliminazione del piombo da gran parte degli oggetti di uso comune.

L'EPA nel 1970 ha fissato, per gli Stati Uniti, i livelli massimi di piombo consentiti nell'aria, per la salvaguardia della salute e del benessere della popolazione. Ha monitorato, quindi, i livelli di questo elemento e di altri agenti inquinanti dispersi nell'aria: automobili e camion furono accusati di essere i maggiori responsabili dell'emissione di piombo e dai primi anni '70 l'EPA stabilì le norme per la graduale riduzione del piombo nelle benzine e dal 1995 bandì l'uso di benzine contenenti piombo.

Grazie all'intervento dell'EPA, le emissioni di Pb del settore dei trasporti diminuirono del 95% tra il 1980 e il 1999, mentre i suoi livelli nell'aria diminuirono del 94%. Il livello di Pb nel sangue della popolazione americana si ridusse del 78% tra il 1976 e il 1991 (figura2) [6, 7].

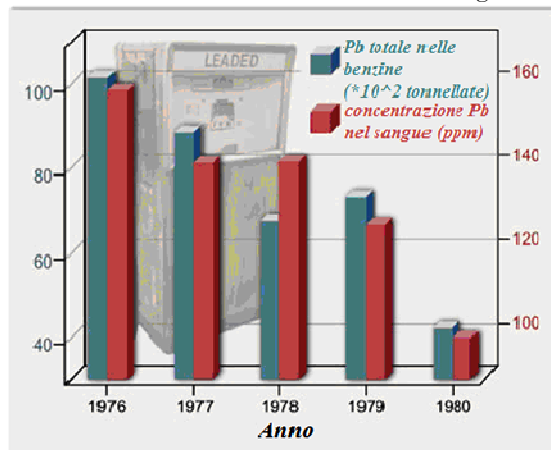


Fig.2 Misurazione del piombo totale nelle benzine e nel sangue a cura della National research Council, Whashington DC. [8]

La FDA, “Food and Drug Administration”, attraverso i “Total Diet Studies” eseguiti tra il 1994 e il 1996, dimostrò come, dagli anni 1982-1984, l’assorbimento giornaliero di Pb da parte dei bambini compresi tra i 2 e i 5 anni si ridusse del 96%, mentre negli adulti vi fu una riduzione prossima al 93% (figura 3). Tuttavia nel 1997 la FDA promosse un nuovo controllo sulla salute dei lavoratori poiché i livelli ambientali di piombo erano ancora troppo elevati. Basandosi su dati raccolti dalla CDC (Centers for Disease Control), l’FDA impose come concentrazione massima di Pb tollerabile giornalmente, 6 μg per i bambini al di sotto dei 6 anni, 25 μg per le donne in gravidanza e 75 μg per il resto della popolazione [9].

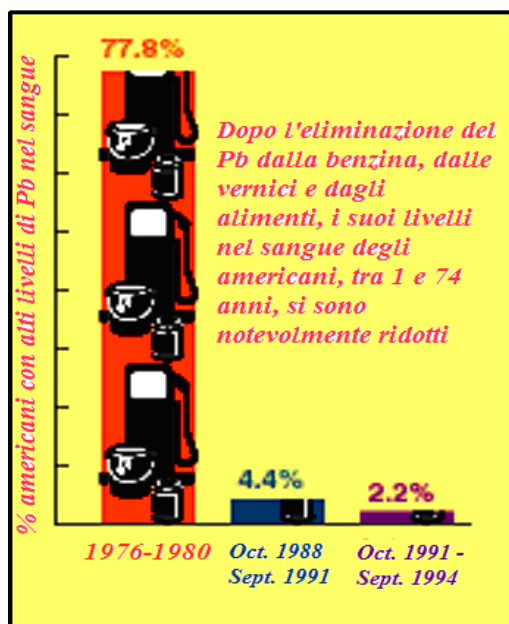


Fig.3 Istogramma relativo alla percentuale di americani con alti livelli di Pb nel sangue misurata dal 1976 al 1994.

Le raccomandazioni emesse dalla FDA, dalla WHO e dall’EPA, sono state recepite dall’Unione Europea (UE), che ha emanato diverse direttive:

- **2000/53 *End Life Vehicles (ELVs)***: la Direttiva 2000/53/CE è relativa allo smaltimento dei rifiuti derivanti dalla rottamazione dei veicoli. Obiettivo della direttiva è la protezione dell'ambiente, eliminando o riducendo, per la costruzione dei veicoli, l'utilizzo di sostanze riconosciute come pericolose (Piombo, Cadmio, Mercurio, Cromo esavalente-CrVI) e promuovendo la raccolta, il riutilizzo ed il riciclaggio dei materiali provenienti dalla rottamazione a fine vita (tabella 1). [10]

<i>Piombo</i>	<ul style="list-style-type: none"> ◇ negli accumulatori ◇ nelle masse di equilibratura delle ruote ◇ nei cerchi in lega di alluminio, parti del motore e manovelle dei finestrini ◇ componenti elettrici che contengono piombo inseriti in una matrice di vetro o ceramica
<i>Cadmio</i>	* negli accumulatori per i veicoli elettrici

Tabella 1. Categorie di rifiuti dalla rottamazione dei veicoli, valutati in via prioritaria dalla Commissione Europea.

- **2002/96 *Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)***: La direttiva 2002/96/CE, entrata in vigore il 27 gennaio 2003, reca misure miranti in via prioritaria a prevenire la produzione di rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE) ed inoltre al loro reimpiego, riciclaggio e ad altre forme di recupero in modo da ridurre il volume dei rifiuti da smaltire. I produttori di tali apparecchiature devono fornire, con esse, adeguate informazioni concernenti l'obbligo della raccolta differenziata e l'elenco degli effetti potenziali sull'ambiente e sulla salute umana dovuti alla presenza di sostanze pericolose. I soggetti responsabili della raccolta, del trasporto e dello stoccaggio dei RAEE devono assicurare che tutte le operazioni siano eseguite in maniera da ottimizzare il reimpiego e

il riciclaggio di tali apparecchiature e loro componenti. La direttiva in questione interessa le seguenti categorie di apparecchiature elettriche ed elettroniche [11]:

- ♦ *Piccoli e grandi elettrodomestici;*
- ♦ *Apparecchiature informatiche e per telecomunicazioni;*
- ♦ *Apparecchiature di consumo;*
- ♦ *Apparecchiature di illuminazione;*
- ♦ *Strumenti elettrici ed elettronici (ad eccezione degli utensili industriali fissi di grandi dimensioni);*
- ♦ *Giocattoli e apparecchiature per lo sport e per il tempo libero;*
- ♦ *Dispositivi medicali (ad eccezione di tutti i prodotti impiantati e infettati);*
- ♦ *Strumenti di monitoraggio e di controllo;*
- ♦ *Distributori automatici.*

- **2002/95 *Restriction of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment (RoHS)*:** è una direttiva entrata in vigore dal 1° gennaio 2007 e limita l'impiego di 6 sostanze pericolose nella produzione di vari tipi di apparecchiature elettriche ed elettroniche; tali sostanze sono il piombo, il mercurio, il cadmio, il cromo esavalente, i bifenili polibromurati (PBB) e gli eteri di difenile polibromurati (PBDE). Le concentrazioni massime consentite sono dello 0.1% rispetto al peso del materiale omogeneo, tranne per il Cd per il quale il limite è fissato allo 0.01%. A causa della mancanza di alternative valide all'uso di tali sostanze, nella RoHS sono previste alcune esenzioni, seppur non permanenti (tabella 2) [12].

<i>Piombo</i>	Saldature ad alto punto di fusione, vernici, stabilizzatori per PVC, dispositivi piezoelettrici.
<i>Cadmio</i>	Pigmenti, PVC, contatti.
<i>Mercurio</i>	Lampade fluorescenti, sensori, relè.

<i>Cromo (VI)</i>	Rivestimenti anticorrosione (su zinco o alluminio), vernici.
<i>PBB e PBDE</i>	Sostanze ritardanti di fiamma per certi tipi di plastica.

Tabella 2: esenzioni previste dalla RoHS per la mancanza di valida alternativa.

Per l'attuazione delle Direttive Europee, l'Italia ha emanato:

- * il ***Decreto legislativo 108, 25/01/92***: secondo tale decreto è vietato produrre, porre in commercio o usare, materiali e oggetti che siano destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con l'acqua per il consumo umano, quali:
 - * Piombo, zinco o leghe contenenti più del 10% di Pb;
 - * Stagnati internamente con stagno contenente Pb al di sopra dell'1%;
 - * Rivestiti internamente con strati vetrificati, verniciati o smaltati che, messi a contatto per 24 ore con una soluzione di acido acetico all'1%, cedano piombo a temperatura ambiente;
 - * Costituiti da materiale nella cui composizione si trovino più di 3cg di arsenico ogni 100 g di materiale.

Il ministro della Sanità, tuttavia, può permettere l'utilizzo in territorio italiano, di una sostanza non prevista negli elenchi delle sostanze autorizzate dalla CE, a condizione che sia accertato che, in condizioni di impiego normale, i materiali in esame non cedano alle sostanze alimentari componenti pericolosi per la salute umana o tali da comportare l'alterazione delle qualità organolettiche [13].

- * il ***Decreto Legislativo n.209, del 24 giugno 2003***, tale decreto, emanato per l'attuazione della direttiva 2000/53/CE, ha lo scopo:
 - a) di ridurre al minimo l'impatto dei veicoli fuori uso sull'ambiente, al fine di contribuire alla protezione, alla conservazione ed al miglioramento della qualità dell'ambiente;
 - b) di evitare distorsioni della concorrenza, soprattutto per quanto riguarda l'accesso delle piccole e delle medie imprese al mercato della

raccolta, della demolizione, del trattamento e del riciclaggio dei veicoli fuori uso;

c) di determinare i presupposti e le condizioni che consentono lo sviluppo di un sistema che assicuri un funzionamento efficiente, razionale ed economicamente sostenibile della filiera di raccolta, di recupero e di riciclaggio dei materiali degli stessi veicoli [14].

* *il Decreto Legislativo n. 151, del 25 luglio 2005*, per l'attuazione delle direttive 2002/95/CE e 2003/108/CE, relative alla riduzione dell'uso di sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche, nonché allo smaltimento dei rifiuti; [15] le cui finalità sono:

a) prevenire la produzione di rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE);

b) promuovere il reimpiego, il riciclaggio e le altre forme di recupero dei RAEE, in modo da ridurre la quantità da avviare allo smaltimento;

c) migliorare, sotto il profilo ambientale, l'intervento dei soggetti che partecipano al ciclo di vita di dette apparecchiature, quali, ad esempio, i produttori, i distributori, i consumatori e, in particolare, gli operatori direttamente coinvolti nel trattamento dei RAEE;

d) ridurre l'uso di sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche.

Capitolo II:

Le leghe

2.1 Leghe metalliche

Una lega è una combinazione di due o di più elementi, di cui almeno uno è un metallo e dove il materiale risultante ha, in genere, proprietà differenti da quelle dei relativi componenti. Le leghe possono binarie se costituite da due componenti, ternarie da tre, quaternarie con quattro, etc. e possono essere monofasiche o polifasiche.

La microstruttura delle leghe metalliche è molto spesso formata da grani cristallini con reticoli diversi (diverse fasi) (figura 4).

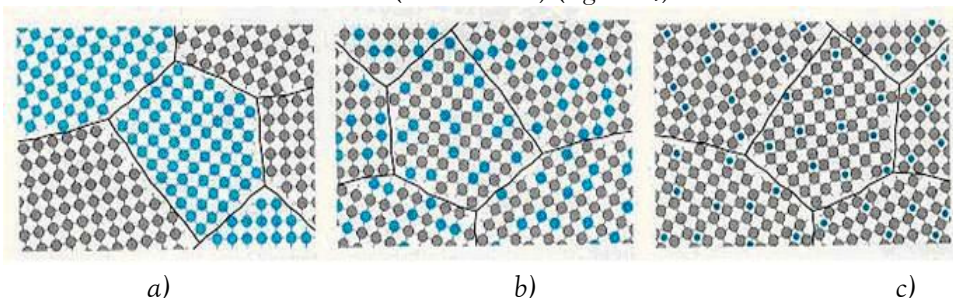


Fig. 4 Rappresentazione delle diverse strutture delle leghe metalliche: a) cristalli puri: i componenti non sono solubili per cui si hanno due tipi di grani cristallini diversi, ognuno formato da un solo tipo di atomi, b) cristalli misti di una soluzione solida: i componenti sono solubili in un ampio range di composizione e nel reticolo del cristallo sono presenti entrambi gli atomi degli elementi costituenti, c) cristalli di composti intermetallici: i componenti della lega sono presenti in concentrazione ben definita e i punti del reticolo cristallino sono occupati in modo ordinato dagli atomi dei diversi metalli.

Affinché due metalli abbiano una completa solubilità allo stato solido, è necessario che siano rispettate le regole di Hume-Rothery².

Quando la dimensione degli atomi è assai differente, la sostituzione dell'atomo più piccolo in un sito di una struttura cristallina può essere energeticamente instabile; in questo caso l'atomo più piccolo risulta più stabile se si colloca negli spazi tra gli atomi (interstizi) della struttura cristallina: si genera una ***soluzione solida interstiziale***.

² Le **Regole di Hume-Rothery** sono un insieme di regole di base che descrivono le circostanze in cui un elemento potrebbe solubilizzarsi in un metallo, formando un composto intermetallico o una soluzione solida.

Il comportamento chimico fisico delle leghe viene descritto attraverso i diagrammi di fase, che rappresentano lo stato del sistema al variare di due o più coordinate termodinamiche (temperatura, pressione, volume, composizione) e forniscono diverse informazioni, come la temperatura di transizione delle fasi e la concentrazione delle fasi coinvolte: di seguito verranno brevemente descritti i principi di base per l'interpretazione dei diagrammi di stato delle leghe binarie e ternarie. Nei diagrammi di stato delle leghe binarie, tracciati a pressione costante e riportando sull'asse delle ascisse la composizione della lega e sulle ordinate la temperatura (figura 5), possiamo individuare:

- La linea superiore o linea di liquidus, dove comincia la solidificazione;
- La linea inferiore o linea di solidus, dove la solidificazione è completata;
- Il range di temperature tra le due linee (che dipende dalla composizione) ovvero l'intervallo di solidificazione;
- La composizione di ogni fase (percentuale di ogni elemento presente) che varia al variare di T , ed è diversa dalla composizione originaria del liquido;
- Nell'intervallo di transizione c'è un grado di libertà (fissata la T sono fissate anche le composizioni delle due fasi, e le quantità di ciascuna fase);

Diversamente dai metalli puri, quindi, molte leghe non hanno un singolo punto di fusione ma attraversano un intervallo di fusione in cui il materiale è una miscela di fase solida e liquida (Figura 6a). La temperatura in cui comincia la fusione è denominata *solidus* e quella in cui la fusione è completa è denominata *liquidus*.

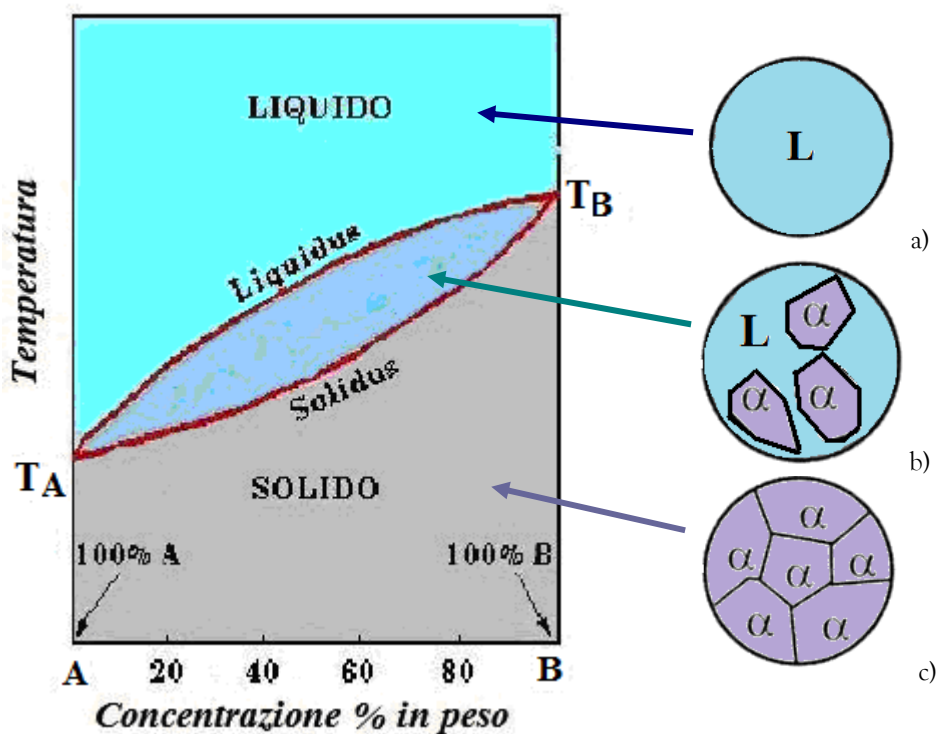
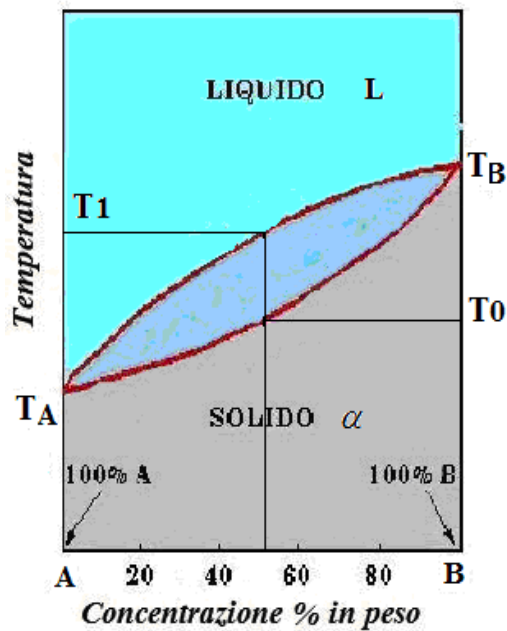
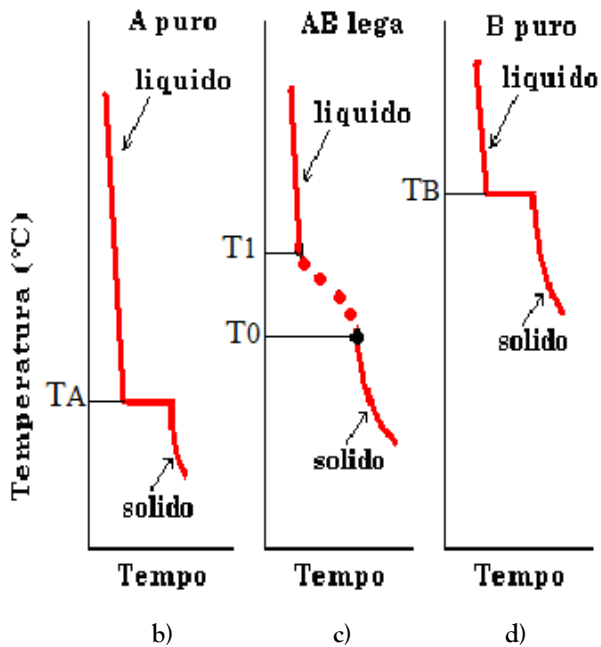


Fig. 5 Diagramma di fase di due composti generici A e B e rappresentazione delle fasi a) liquido, b) liquido + solido α , c) solido α

Raffreddando un metallo puro, al raggiungimento della temperatura di solidificazione, si osserva un arresto della temperatura fino a che tutto il metallo non si è solidificato; successivamente la temperatura riprende a diminuire (figura 6b). Raffreddando una lega, invece, raggiunta la temperatura di solidificazione, la temperatura continua a decrescere al solidificarsi della lega stessa, seppur con una diversa pendenza (figura 6c). Si assiste così alla copresenza di una fase solida e di una liquida in equilibrio tra loro: alla T_2 dal liquido cominciano a separarsi i cristalli della fase solida α e la composizione chimica di questi cristalli è individuata sul punto che interseca le curve solido-liquido secondo la regola della leva.



a)



b)

c)

d)

Fig.6 a) Diagramma di fase di A e B generici; b) curva di raffreddamento di A puro; c) curva di raffreddamento di una lega avente composizione ax, d) curva di raffreddamento di B puro.

Leghe aventi una concentrazione definita, possiedono un singolo punto di fusione e sono chiamate *eutettiche*.

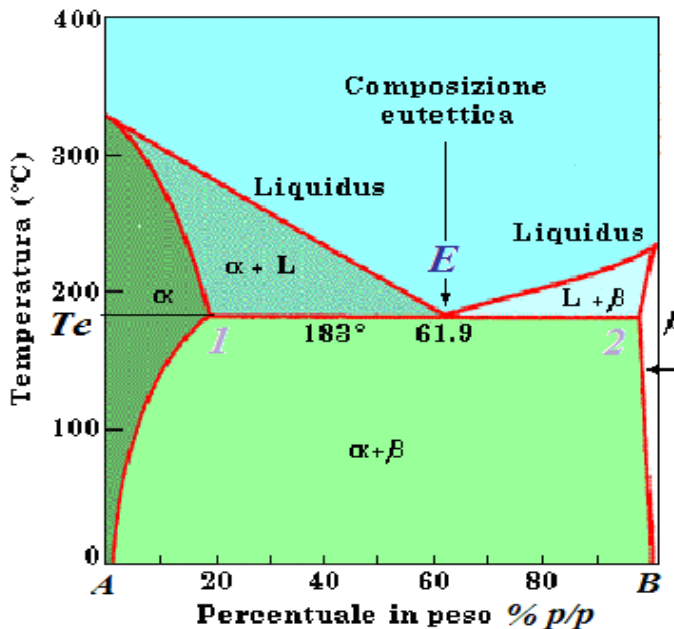


Fig.7 Diagramma di fase di due componenti, A e B, parzialmente solubili allo stato solido, con indicazione del punto eutettico E.

La lega E, di composizione eutettica, solidifica alla temperatura eutettica (T_e) costante come nel caso di metalli puri, ma formando le due fasi solide α e β . Al termine della trasformazione eutettica la lega di composizione E è formata da un unico costituente strutturale (l'eutettico) costituito da due fasi intimamente disperse: la fase α e la fase β di composizioni pari rispettivamente alle soluzioni solide limite 1 e 2 (figura 7). In questo caso, quando liquido arriva a composizione eutettica, solidifica. Per una composizione differente da quella eutettica, i cristalli di α (o di β) che si sono formati in precedenza restano immersi in una matrice eutettica (dove sia α che β sono presenti). Le leghe di composizione eutettica hanno la più bassa temperatura di fusione tra le leghe realizzabili con i due componenti [16].

Per le leghe ternarie si sfrutta il diagramma di stato a tre componenti, rappresentato graficamente attraverso un triangolo equilatero nel quale le leghe binarie si trovano sui lati del triangolo stesso (triangolo di Gibbs).

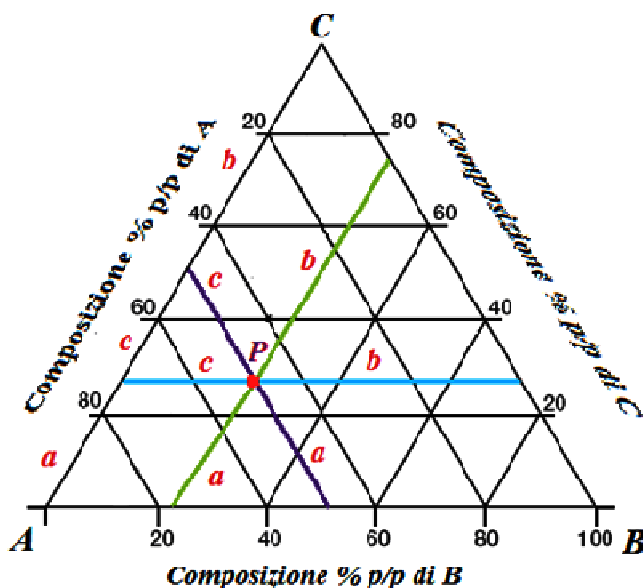


Fig. 8 Diagramma di fase ternario (triangolo di Gibbs).

Tracciando le parallele a ciascun lato, l'intersezione con gli altri due lati dà la percentuale in peso dell'elemento posto al vertice del lato opposto; preso un qualsiasi punto P interno al triangolo, la somma $a + b + c = AB = AC = BC$ (figura 8). Alle diverse temperature si ricava la fase stabile per ciascuna composizione e si traccia una curva inscritta al triangolo (figura 9a). Per costruire una rappresentazione tridimensionale, da ogni punto del triangolo si innalza un segmento fino a raggiungere una quota pari a T ; il grafico di T sarà una superficie nello spazio (figura 9b). Ciascuna delle facce laterali è un eutettico binario: abbiamo quindi tre eutettici binari.

La parziale miscibilità tra i componenti viene indicata con una curva inscritta nel triangolo, come indicato in figura 10, la cui forma e

dimensione variano secondo la temperatura, la pressione viene mantenuta costante [17].

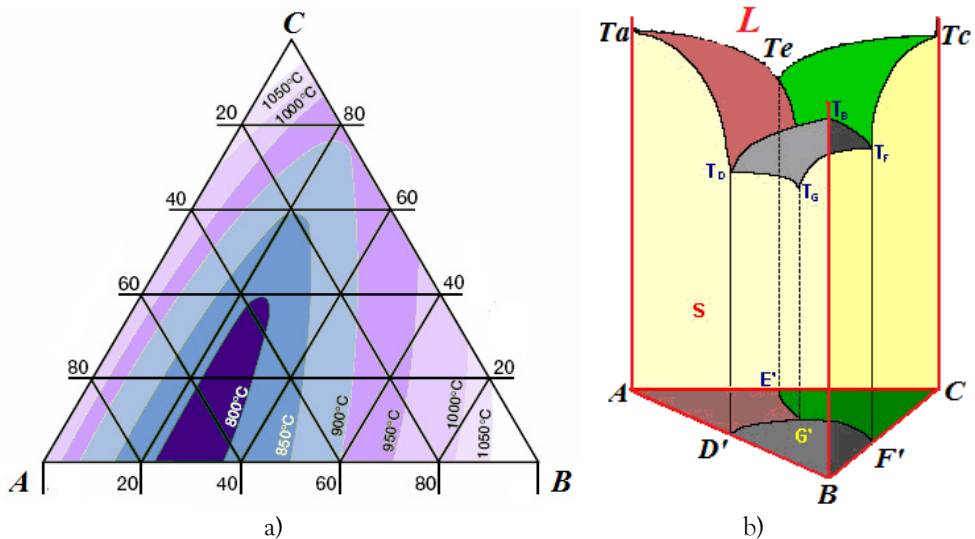


Fig. 9 a) Generico diagramma ternario con indicazione delle curve isoterme, b) Diagramma ternario tridimensionale.

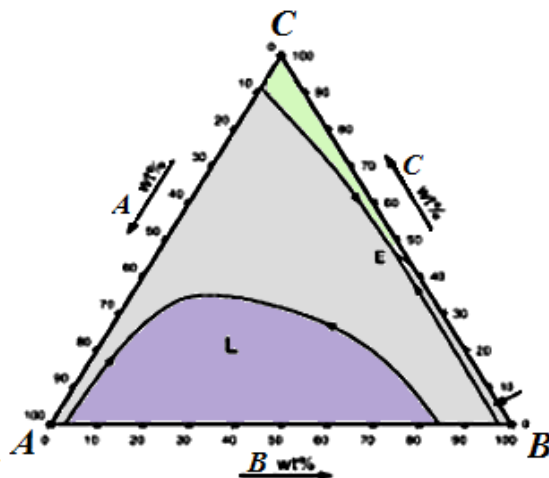


Fig. 10 Diagramma di fase con curve di parziale miscibilità.

2.2 Leghe per saldatura senza piombo “lead free”

Grazie alla bassa temperatura di fusione, pari a 183°C, la lega binaria Sn-Pb risulta compatibile con la maggior parte dei substrati elettronici (polimeri, resine epossidiche e siliconi); il piombo, infatti, presenta diversi vantaggi tecnici che si ritrovano poi nelle leghe Sn-Pb:

- ▣ riduce la tensione superficiale dello stagno puro, aumentandone la bagnabilità;
- ▣ se presente come impurità con concentrazione inferiore all'1%, previene la trasformazione dello stagno bianco (β) a stagno grigio (α) al superamento dei 13°C.
- ▣ ha il ruolo di solvente metallico, permettendo che altri costituenti, come Sn e Cu, formino rapidamente dei legami intermetallici per diffusione nello stato liquido.

In merito a questi fattori, alla facile reperibilità e al suo basso costo, il Pb è l'elemento ideale, in lega con lo Sn, per le saldature, che sono state sviluppate e raffinate in molti anni di esperienza.

Le leghe utilizzate in elettronica sono la lega eutettica (63Sn-37Pb) e la lega quasi eutettica (60Sn-40Pb). E' interessante esaminare la microstruttura della lega eutettica: raffreddando un liquido con composizione eutettica si ottiene una microstruttura in cui particelle scure di fase ricca di piombo sono disperse in una matrice chiara ricca di stagno (figura 11).

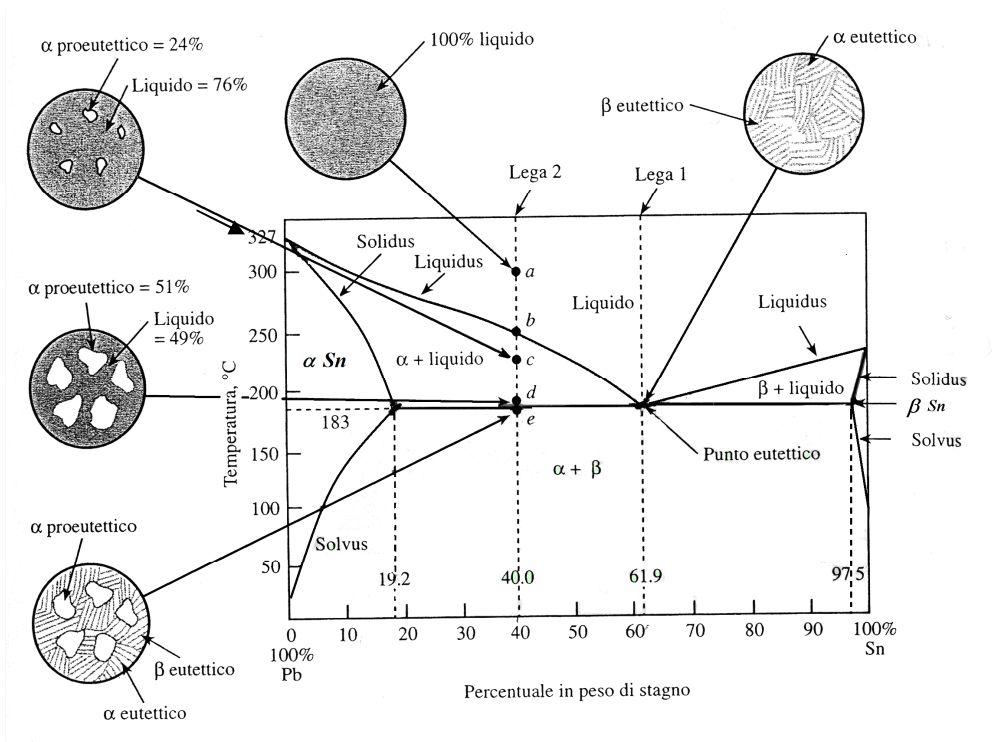


Fig. 11 Diagramma di stato Pb-Sn corredato di microstrutture.

In seguito alle norme riportate nel paragrafo “1.1 Legislazione”, ed in particolar modo in relazione alla direttiva RoHS, non è più permesso l’uso del piombo nella maggior parte delle saldature (anche se tuttora esiste un numero limitato di esenzioni). La classica Sn-Pb ampiamente diffusa ed utilizzata dovrà essere gradualmente sostituita da validi candidati meno tossici.

Ad oggi si conoscono un centinaio di leghe, per la maggior parte a base di stagno (più altri elementi come Zn, Ag, Bi, Sb, Cu), binarie, ternarie o quaternarie, che potrebbero sostituire più o meno efficacemente la lega Sn-Pb. Le più comuni fondono a temperature superiori di 40°C rispetto alla Sn-Pb e le più conosciute sono quelle a base di stagno, argento e rame (SAC).

Vi sono rigorosi requisiti che le leghe di saldatura utilizzate in elettronica devono rispettare. In generale, la lega saldante deve soddisfare

le prestazioni elettriche e meccaniche previste e deve possedere la temperatura di fusione desiderata. La saldatura deve essere ispezionabile, consentire la rilavorazione di giunti difettosi, fornire saldature affidabili in condizioni di servizio e non deve indurre un aumento dei costi di assemblaggio.

Proprietà importanti per una lega, che sia comparabile o qualitativamente superiore alla Sn-Pb, sono: il punto di fusione, la saldabilità, la viscosità, la densità, le proprietà termiche ed elettriche, il comportamento alla corrosione e all'ossidazione, la tensione superficiale, la rilavorabilità e il basso costo. (Tabella3). [18]

<i>Proprietà importanti per le leghe saldanti</i>	<i>Proprietà importanti per l'affidabilità e le prestazioni</i>
Bassa temperatura di fusione (<200°C)	Buona conducibilità elettrica
Buona bagnabilità	Buona conducibilità termica
Rispetto dell'ambiente	Adeguate coefficiente di dilatazione termica
Basso costo	Tagliabilità
Disponibilità e numero di fornitori	Resistenza alla trazione
Facilità di fabbricazione	Resistenza alla rottura
Capacità di essere trasformati in sfere	Resistenza alla fatica
Riciclabilità	Resistenza all'ossidazione e alla corrosione
Capacità di essere trasformati in pasta	Bassa tendenza alla formazione di composti intermetallici (aumentano la fragilità)

Tabella 3. Proprietà rilevanti delle leghe per saldatura.

Uno dei difetti riscontrati nelle leghe alternative è l'alto costo di produzione, legato in principal modo al costo delle materie prime, come mostrato nelle tabelle 4 e 5 [19].

<i>Elemento</i>	<i>Costo €/Kg</i>
Piombo	1.69
Zinco	1.57
Rame	6.14
Alluminio	1.67
Bismuto	21.17
Stagno	18.61
Argento	666
Nichel	15.75

Tabella 4. Costo approssimativo dei metalli aggiornato al 2010.

<i>Lega</i>	<i>Temperatura o range di fusione °C</i>	<i>Costo €/Kg</i>	<i>Differenza di prezzo rispetto alla Sn₆₂Pb₃₇</i>
Sn ₆₂ Pb ₃₇	183	6.83	0%
Sn ₄₂ Bi ₅₈	139	9.90	+45%
Sn _{77.2} In ₂₀ Ag _{2.8}	179-189	86.58	+970%
Sn ₉₁ Zn ₉	199	9.31	+13%
Sn _{91.8} Ag _{3.4} Bi _{4.8}	208-215	17.98	+125%
Sn ₉₀ Bi _{7.5} Ag ₂ Cu _{0.5}	186-212	14.66	+85%
Sn _{96.2} Ag _{2.5} Cu _{0.8} Sb _{0.5}	213-219	15.79	+95%
Sn ₉₅ Ag _{3.5} In _{1.5}	218	23.47	+190%
Sn _{93.5} Ag _{3.5} Bi ₃	216-220	17.06	+110%
Sn _{96.5} Ag _{3.5}	221	18.20	+125%
Sn _{99.3} Cu _{0.7}	227	10.02	+23%
Sn ₉₅ Sb ₅	232-240	9.71	+17%

Tabella 5 Elenco delle più comuni leghe alternative alla Sn-Pb, con relativi costi.

Le leghe alternative devono essere “ amiche dell’ambiente”, ovvero devono essere costituite da materiali non tossici e riciclabili. Alcune di esse, tuttavia, presentano elementi tossici come il Cd, a questo proposito la OSHA (Occupational Safety & Health Administration) e la ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) hanno posto dei limiti di concentrazione per alcuni metalli contenuti nelle saldature, in relazione all’esposizione della popolazione e dei lavoratori.

Capitolo III:

Nanomateriali

3.1 Applicazioni correnti

Negli ultimi anni l'interesse per i nanomateriali è andato crescendo a causa delle peculiari proprietà esibite dalla materia in forma nanometrica, che risultano essere spesso significativamente diverse da quelle in forma massiva.

L'abilità nel sintetizzare materiali nanostrutturati con un preciso controllo delle dimensioni e della composizione sta comportando una rivoluzione nel campo della produzione industriale.

Le nanotecnologie costituiscono un insieme di attività scientifiche e tecnologiche di interesse multidisciplinare, che va dalla chimica supramolecolare alla fisica quantistica, dalla biologia alla scienza dei materiali, e si occupa della sintesi e dell'utilizzo di materiali aventi dimensioni nanometriche. [20]

L'Italia mostra un discreto posizionamento a livello europeo nella ricerca nel settore delle nanotecnologie. Esse sono divenute una delle priorità della ricerca nazionale, così come stabilito anche nel Programma Nazionale di Ricerca 2005 - 2007 [21, 22].

Le principali opportunità offerte dalle nanotecnologie riguardano [23, 24]:

- ▲ *Industria automobilistica e aeronautica*: vernici autopulenti, plastiche non-infiammabili, tessuti e rivestimenti autoriparanti;
- ▲ *Elettronica e comunicazioni*: display, circuiti elettronici ad alta efficienza (alta capacità immagazzinativa e alta velocità nell'elaborazione dati), tecnologia wireless;
- ▲ *Chimica*: nuovi catalizzatori ad alta efficienza energetica, riduzione dei rifiuti della combustione dei carburanti, lubrificanti e fluidi magnetici per le guarnizioni sottovuoto;
- ▲ *Farmaceutica, assistenza sanitaria, scienze biologiche*: principi attivi nanostrutturati, sistemi "target drug delivery", auto-diagnosi, ricostruzione di ossa e tessuti;
- ▲ *Industria*: ingegneria di precisione, nanosensori, auto assemblaggio di molecole in biostrutture e materiali bio ispirati,
- ▲ *Energia*: nuove batterie, fotosintesi artificiale, celle solari ad alta efficienza, idrogeno come combustibile pulito;

- ▲ *Ambiente*: membrane selettive per i materiali inquinanti, trappole nanostrutturate per i rifiuti industriali, intensificazione delle tecniche di riciclaggio;
- ▲ *Sicurezza nazionale*: sensori e detossificanti per agenti chimici e biologici, materiali mimetici, tessuti autoriparanti, sistemi di sorveglianza miniaturizzati.

Queste e altre applicazioni sono riassunte nella figura 12:

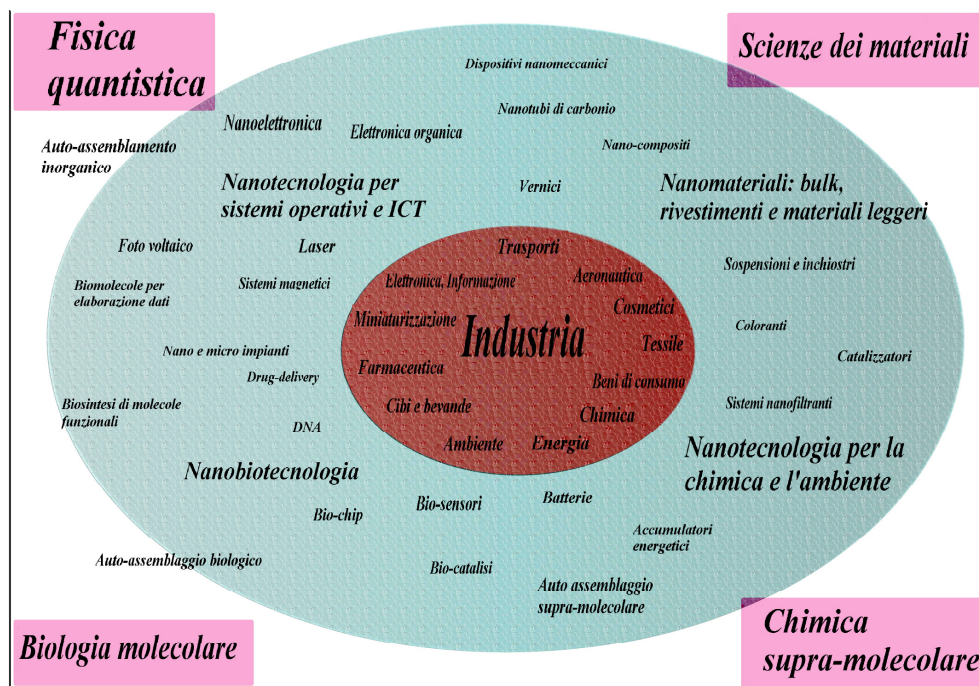


Fig. 12 Interesse multidisciplinare alle nanotecnologie.

La necessità di ottenere sistemi di particelle monodisperse ha fortemente stimolato la ricerca di nuovi metodi di sintesi per la produzione di un'ampia varietà di nanoparticelle. Per ottenere particelle dell'ordine dei nanometri si sfruttano essenzialmente due strategie (figura 13):

- **“bottom up”**: partendo da atomi e/o molecole, si cerca di controllarne e indirizzarne l'assemblaggio, al fine di realizzare

nanostrutture di tipo inorganico, composito e organico/biologico. A questo scopo viene sfruttata la capacità che hanno certi atomi o molecole di autoassemblarsi in ragione della loro natura e di quella del substrato.

- **“top down”**: partendo da un materiale su scala macroscopica si arriva, con opportuni trattamenti, alle dimensioni nanometriche volute. [20]

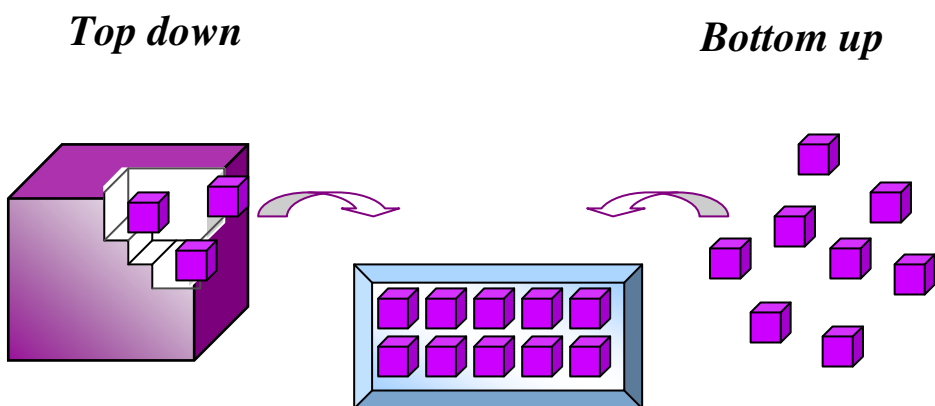


Fig. 13 Rappresentazione schematica delle tecniche utilizzate per la produzione dei nanomateriali.

Il controllo della distribuzione delle dimensioni, della morfologia, del grado di cristallinità, dell'agglomerazione delle particelle durante e dopo la sintesi e la manipolazione di questi materiali costituiscono i punti critici nella preparazione di nanoparticelle, dato che da questi parametri dipendono le principali proprietà dei materiali nanostrutturati.[21]

In generale le tecniche di sintesi si dividono in due aree: metodi fisici e metodi chimici. Di seguito vengono descritti alcuni di questi, che riguardano in particolare la sintesi di metalli e leghe.

3.2 Sintesi di nanoparticelle di metalli e leghe per via fisica

La tecnica più utilizzata prevede la sintesi di metalli e ossidi di ceramica attraverso l'evaporazione di un gas inerte. Mediante l'evaporazione di un materiale precursore, si formano dei cluster di atomi di un unico metallo o di un composto. Una volta formati, i cluster devono essere rimossi dalla regione di deposizione al fine di evitare l'ulteriore aggregazione e la coalescenza dei cluster stessi.

Un altro metodo particolarmente usato è la macinazione ad alta energia (HEBM): nell'arco degli ultimi 30 anni una vasta gamma di leghe metalliche, sia amorfe che nanocristalline, sono state preparate a partire da miscele di polveri degli elementi puri e/o da composti intermetallici. Le tecniche di macinazione realizzano essenzialmente un trasferimento di energia meccanica alle polveri macinate che, come tale o trasformata in energia termica, è in grado di attivare processi di trasformazione nei materiali che vanno dalla deformazione, alla frantumazione, all'interdiffusione e quindi alle vere e proprie reazioni allo stato solido tra i componenti del sistema.

Diversi sono i modi in cui può essere realizzato il trasferimento di energia; su scala di laboratorio ed industriale, i *mulini a palle* sono quelli più comuni e diffusi. Un mulino a palle è costituito da un cilindro a tamburo in grado di ruotare orizzontalmente intorno al proprio asse, le palle contenute in esso insieme al materiale da macinare, sono trascinate verso l'alto e quindi rotolano e cadono, urtando e sfregando le particelle di polvere alle quali trasferiscono l'energia meccanica necessaria alla frantumazione (figura 14). L'evento principale della macinazione è, quindi, la collisione tra palle e particelle di polvere intrappolate in esse. Le polveri in questo modo vengono sottoposte a forze d'impatto altamente compressive che portano a ripetute deformazioni, con accumulo di difetti e frattura delle particelle, con formazione di sempre nuove superfici pulite e un conseguente notevole aumento dell'area superficiale totale. Ciò favorisce l'intimo contatto tra i componenti e la loro interdiffusione, cui segue la risaldata a freddo delle particelle di polvere con riaggregazione, anche mista, dei componenti.

Il continuo ripetersi di questi stadi favorisce l'evoluzione di una vera e propria reazione allo stato solido (SSR) tra i componenti con risultato finale che dipende sia dalle condizioni di macinazione sia dalle intrinseche proprietà del sistema. [25, 26]

Il lavoro impiegato nella macinazione di un materiale non viene mai completamente sfruttato, solo l'1-2% dell'energia applicata è utilizzata realmente per la macinazione, il resto è dissipato come calore, rumore, deformazioni elastiche e attrito.

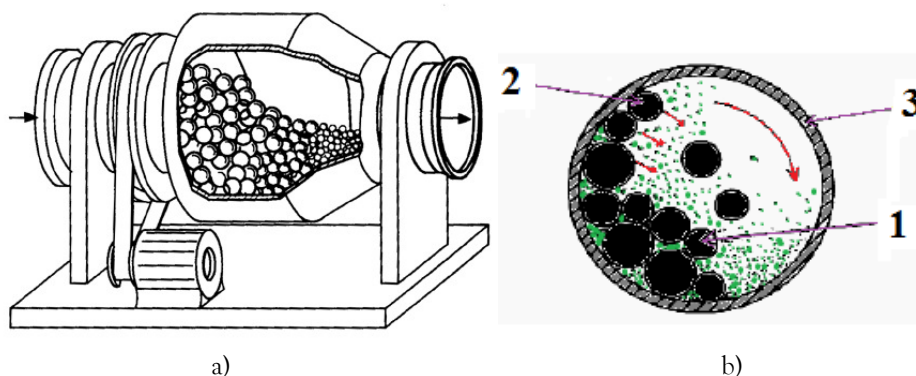


Fig.14 a) Mulino a palle industriale; b) Visualizzazione semplificata della macinazione: 1) sfere in rotazione, 2) sfere in caduta, 3) parete del cilindro rotante.

3.3 Sintesi di nanoparticelle di metalli e leghe per via chimica

3.3-1 Sintesi per riduzione chimica in soluzione

La riduzione simultanea di ioni metallici in soluzione acquosa con riducenti energetici quali boroidruro metallico alcalino (di sodio, litio o potassio) o idruro di litio e alluminio, permette di ottenere leghe in forma di polveri nanometriche le cui composizioni possono essere facilmente modulate agendo sulle concentrazioni degli ioni nelle soluzioni acquose di partenza [27].

In teoria la riduzione di un metallo, con un potenziale standard più positivo di quello dell'agente riducente, dovrebbe essere possibile a temperatura ambiente, purché si utilizzi un eccesso di riducente e si controlli il valore di pH. Si deve tener presente che le valutazioni del pH e dei valori dei potenziali redox devono essere usati come guida per prevedere quali metalli possono essere preparati con questo metodo.

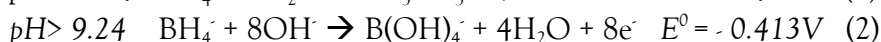
I metodi di sintesi chimica impiegati per preparare leghe metalliche sono molto simili a quelli impiegati per preparare i singoli metalli.

Se i metalli alligano allo stato solido sarà sufficiente partire da soluzioni dei rispettivi sali nel richiesto rapporto stechiometrico.[28]

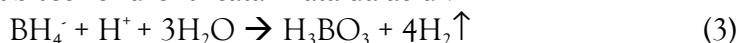
In letteratura sono riportati diversi lavori riguardanti la riduzione chimica di sali precursori con boridruro di potassio; il meccanismo di reazione è sempre molto complesso ed in alcuni casi non è stato ancora completamente chiarito.

Riporterò di seguito alcune equazioni chimiche ipotizzate.

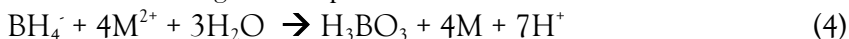
Secondo Lu e Dreisinger [29] gli equilibri chimici in soluzione acquosa del KBH_4 variano secondo il pH:



Gli ioni BH_4^- subiscono idrolisi catalizzata da acidi:



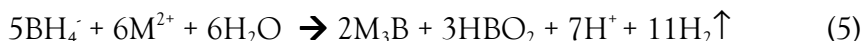
La riduzione degli ioni metallici è quindi sensibile alle condizioni di reazione, a pH<9.24 la reazione di riduzione dei cationi bivalenti può essere descritta dalla seguente equazione:



La reazione tra sali metallici e boridruro libera idrogenioni con conseguente riduzione del pH fino al raggiungimento di un valore dato dall'equilibrio tra la reazione che rilascia gli H^+ (4) e l'idrolisi del boridruro che li consuma (3).

Ciò che realmente avviene è la combinazione di idrolisi e riduzione; la stechiometria delle riduzioni con boridruro dipende, inoltre, dall'elettronegatività dei metalli coinvolti, dal pH e dalla presenza di sali metallici in soluzione che possono entrare in competizione con quelli che devono essere ridotti.

Il BH_4^- forma inoltre dei borati dei metalli, secondo la seguente equazione:



Uno dei problemi legati alla riduzione con boridruro riguarda la formazione di composti amorfi dei metalli con il boro.

Attraverso la conoscenza approfondita del meccanismo di riduzione e della velocità di reazione, è possibile controllare la qualità delle nanoparticelle ottenute, in relazione alla distribuzione dimensionale, alla purezza e all'ossidazione superficiale. La dimensione delle nanoparticelle viene regolata attraverso lo studio di parametri cinetici quali la temperatura, la pressione, la concentrazione, il rapporto $\text{BH}_4^-/\text{M}^{n+}$, il pH, la presenza di complessi, la modalità e la velocità di aggiunta delle soluzioni; fattori, questi, che influiscono sulle fasi di nucleazione e crescita delle particelle stesse. Studi recenti hanno, infatti, dimostrato, che il processo di nucleazione influenza significativamente la forma, la struttura e i legami ad idrogeno tra le particelle ottenute. La lunghezza dei legami Me-Me, Me-B e Me-H ha grande importanza nel processo di nucleazione [30, 31].

3.3-2 Sintesi per riduzione chimica in microemulsione

Al fine di controllare la morfologia, la dimensione e la polidispersività delle particelle, si è sviluppata recentemente la tecnica di sintesi che utilizza le microemulsioni.

L'emulsione è, per definizione, una dispersione più o meno stabile di un liquido, sotto forma di piccolissime goccioline, in un altro liquido non miscibile con esso.

Le proprietà fisiche della fase dispersa sono legate alla sua estensione superficiale: se le dimensioni delle particelle sono nel range dei nanometri, si raggiungono valori molto elevati di area superficiale (figura 15) ed è questa caratteristica che ne differenzia le proprietà chimico fisiche rispetto al sistema macroscopico.

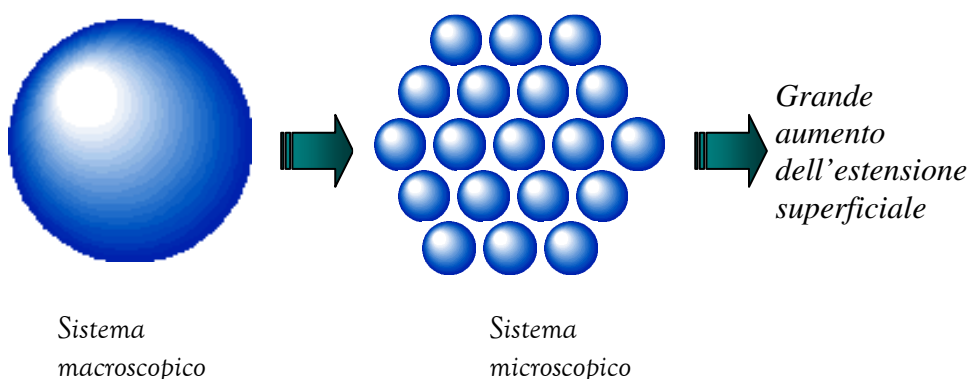


Fig.15 Rappresentazione schematica della diversa estensione superficiale tra sistemi macroscopici e microscopici.

Le forze che agiscono tra le particelle di un sistema disperso sono di varia natura e a ciascuna di esse deve essere attribuito un contributo all'energia potenziale del sistema:

- * Forze attrattive di Van der Waals, V_A
- * Forze repulsive elettrostatiche, V_{RE}
- * Forze repulsive e attrattive steriche, V_S

L'energia potenziale complessiva per una coppia di particelle è data dalla somma algebrica dei rispettivi contributi:

$$V = V_A + V_{RE} + V_S$$

Il modello teorico che descrive le interazioni attrattive le attribuisce prevalentemente alle forze di Van der Waals, cioè all'attrazione tra dipoli. L'interazione di Van der Waals è del tipo *a lungo raggio* e il suo effetto diviene progressivamente più intenso col diminuire della distanza tra le due particelle.

L'interazione elettrostatica viene descritta con il modello, o teoria, *DLVO* (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) [32], che tiene conto delle cariche elettriche adsorbite sulla superficie delle particelle e di quelle di segno opposto, presenti nella fase continua, le quali, attratte dalle prime, si addensano in prossimità delle particelle disperse.

Gli ioni adsorbiti sulla superficie costituiscono il cosiddetto *Strato di Stern*, il quale ha confini ben definiti; lo strato dei controioni localizzato nella confinante fase continua, detto *Strato di Gouy-Chapman*, è invece diffuso, poiché ad una sua localizzazione netta si oppongono l'agitazione termica e, soprattutto il gradiente di concentrazione. Il gradiente ha direzione opposta a quello del campo elettrico generato dalle cariche localizzate sulla superficie delle particelle (figura 16).

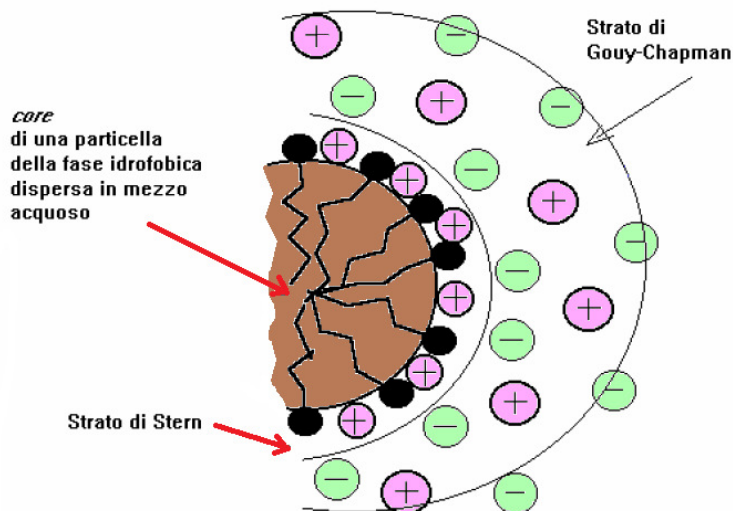


Fig.16 Distribuzione in strati delle cariche elettrostatiche presenti intorno ad una particella idrofobica.

La presenza di macromolecole adsorbite sulla superficie delle particelle comporta un certo ingombro sterico che equivale ad un effetto repulsivo, poiché si oppone all'eccessivo avvicinamento di due particelle della fase dispersa. D'altra parte quando, ad esempio per effetto del movimento browniano, due particelle vengono a trovarsi a distanza ravvicinata, le macromolecole superficiali della prima danno luogo a interazioni tipo Van der Waals con quelle della seconda, con conseguente effetto attrattivo.

In conclusione, le forze repulsive stabilizzano il sistema disperso, poiché si oppongono ad un eccessivo avvicinamento delle particelle con conseguente flocculazione; le forze attrattive sono, invece, destabilizzanti. Un sistema disperso stabile è caratterizzato dalla compensazione tra le due tendenze che mantiene le particelle ad una "distanza di equilibrio" media.

Se la fase dispersa è costituita da sostanze non solubili nel mezzo disperdente, come nel caso delle emulsioni, il sistema è termodinamicamente instabile, cioè tende a separarsi in due fasi distinte di differente densità, in seguito a diversi processi che prendono il nome di: sedimentazione, flocculazione o coalescenza della fase dispersa.

Per rendere i sistemi dispersi più stabili, si utilizzano i **tensioattivi**, particolari molecole che grazie alla loro struttura anfifilica sono in grado di ridurre la tensione superficiale (γ), portando alla riduzione delle dimensioni delle particelle disperse e rendendo nulla la variazione dell'energia libera di Gibbs (G) per l'ulteriore aumento dell'estensione superficiale (A), secondo la legge:

$$dG = \gamma dA$$

Si può passare così dalle emulsioni alle microemulsioni, sistemi limpidi, trasparenti, otticamente isotropi e termodinamicamente stabili, che si formano spontaneamente mescolando due liquidi non miscibili tra loro, in genere acqua e olio, in presenza di un tensioattivo che stabilizza il film interfacciale.

Le microemulsioni possiedono una microstruttura ben definita che è determinata da diversi fattori di natura chimica e fisica e possono esser definite come:

- ◇ **Acqua in olio** o **W/O**, se la fase dispersa è l'acqua e la fase disperdente l'olio;

- ◇ **Olio in acqua** o **O/W**, se la fase dispersa è l'olio e la fase disperdente l'acqua.

Per capire come tali strutture si formano, è utile innanzitutto considerare le proprietà in soluzione delle sostanze anfifiliche e in particolare dei tensioattivi.

I tensioattivi sono sostanze anfifiliche costituite da molecole che hanno regioni idrosolubili e regioni liposolubili.

La struttura generale di un tensioattivo può essere schematizzata come segue.

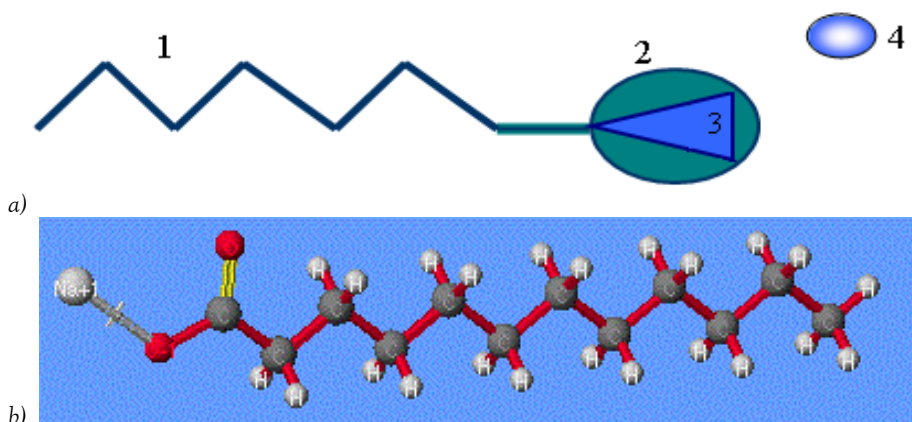


Fig. 17 a) Struttura schematica del tensioattivo, b) Rappresentazione tridimensionale di un tensioattivo.

Una molecola di questo tipo si dispone sulla superficie interfacciale tra fase dispersa e fase continua; in relazione alla figura 17a, nella struttura di un tensioattivo si possono individuare:

1. La porzione idrofobica, costituita da una o più catene alchiliche di diversa lunghezza e che possono essere più o meno ramificate;
2. Il gruppo di testa, o idrofilo, costituito da residui alchilici di diversa dimensione ed idrofobicità e/o da sistemi ciclici;
3. La zona centrale del gruppo di testa, costituita da atomi carichi o da gruppi polari;

4. Il controione, che può interagire elettrostaticamente o anche in modo specifico con il gruppo di testa.

Secondo la struttura del gruppo idrofilo, i tensioattivi vengono suddivisi in 4 diverse classi:

- 1) *Tensioattivi anionici*;
- 2) *Tensioattivi cationici*;
- 3) *Tensioattivi non ionici*;
- 4) *Tensioattivi anfoteri o zwitterionici*.

I tensioattivi possono, inoltre, essere classificati secondo un parametro che tiene conto del bilancio idrofilo/lipofilo, indicato con la sigla HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance), basato sul rapporto tra dimensioni e forza della frazione idrofila e lipofila della molecola e correlato al logaritmo del rapporto tra le velocità di coalescenza di emulsioni W/O e O/W.

L'HLB è un parametro empirico assegnato ai tensioattivi sulla base di un'ampia serie di esperimenti su emulsioni preparate utilizzando un consistente numero di tensioattivi e assume valori generalmente compresi tra 1 e 40. I valori più bassi di HLB si riferiscono a tensioattivi maggiormente solubili in olio, generalmente utilizzati come emulsionanti acqua in olio. Viceversa i valori più alti si riferiscono a tensioattivi a carattere maggiormente idrofilo, che in genere sono utilizzati come detergenti, agenti solubilizzanti e stabilizzanti delle emulsioni olio in acqua [33].

In soluzione acquosa diluita, i tensioattivi sono presenti generalmente in forma monomerica ed hanno un comportamento analogo a quello degli elettroliti forti, sono cioè completamente dissociati.

Continuando ad aumentare la concentrazione di tensioattivo, le sue molecole penetrano nella soluzione e danno luogo alla formazione di dimeri o piccoli aggregati, in seguito, quando si oltrepassa un valore limite, chiamato ***concentrazione micellare critica*** (c.m.c.), si osserva la formazione di aggregati micellari dalla forma approssimativamente sferica (figura 18) e il cui raggio è circa uguale alla lunghezza della catena alchilica del tensioattivo [33, 34].

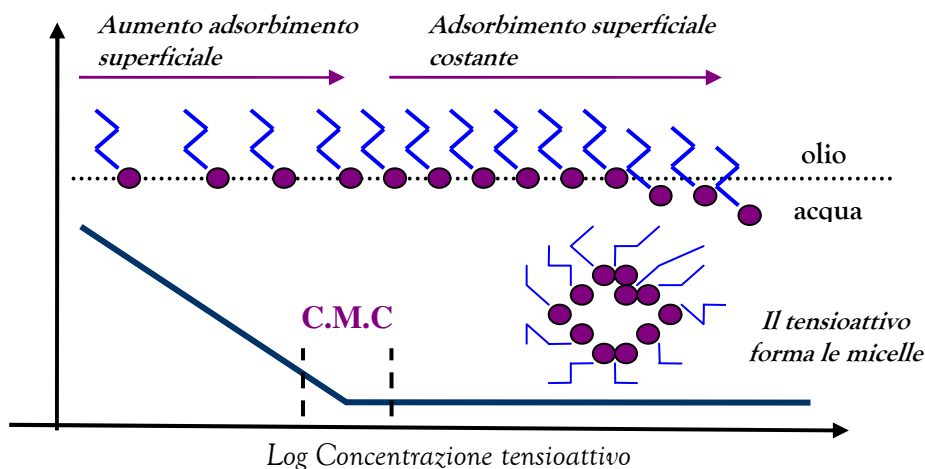


Fig.18 Grafico rappresentante il comportamento dei monomeri di tensioattivo in funzione dell'aumento di concentrazione.

Aumentando la concentrazione del tensioattivo, a concentrazioni superiori alla c.m.c., si ha un aumento nel numero delle micelle, mentre la quantità di monomero disciolto rimane praticamente indipendente dalla concentrazione del tensioattivo (figura 19).

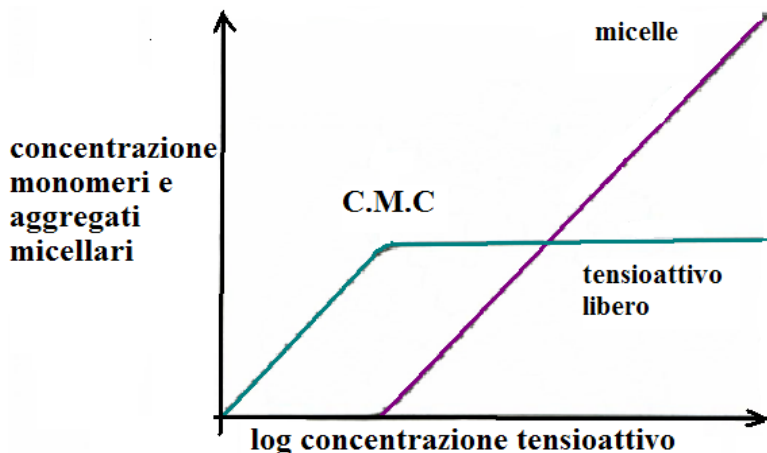


Fig. 19 Grafico che mostra la relazione tra concentrazione del tensioattivo e formazione delle micelle.

I principali fattori che influenzano i valori della c.m.c. sono legati sia alla struttura chimica del tensioattivo che alla natura del solvente e ad altri parametri come pressione, temperatura, forza ionica della soluzione, pH, ecc.

Nel caso di emulsione O/W le molecole di tensioattivo dispongono la coda verso l'interno delle gocce, mentre sporgono la testa verso la fase continua acquosa; nelle emulsioni W/O la testa del tensioattivo è rivolta verso l'interno delle gocce, mentre la coda fluttua nella fase continua idrofoba: in questo caso si parla di **micelle inverse** (figura 20), il cui cuore acquoso o *water pool* può rappresentare un ambiente ideale a contenere soluti polari e/o ionici.

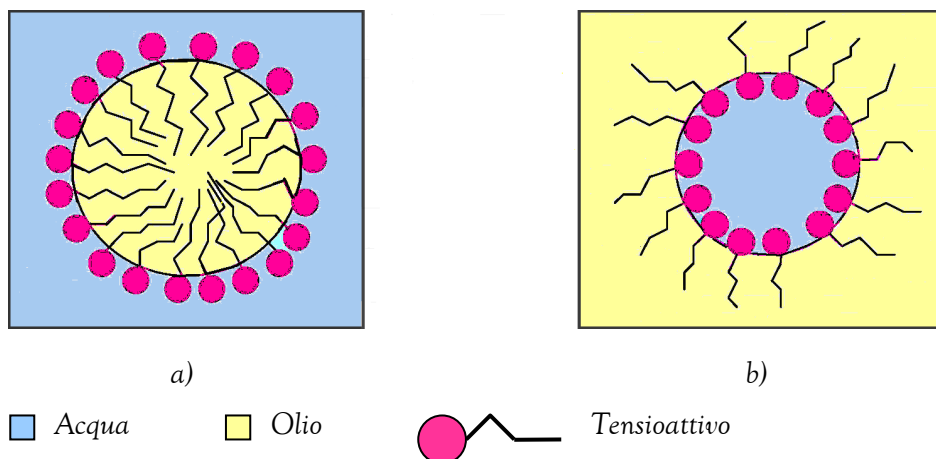


Fig. 20 Struttura micelle dirette (a) e inverse (b).

A concentrazioni molto superiori alla c.m.c., all'aumentare del rapporto tra massa della fase idrofobica (O) e massa della fase idrofila (W) e soprattutto al variare del rapporto w (massa di surfattante/massa di acqua), la struttura della microemulsione O/W si modifica e tende ad organizzarsi secondo abiti strutturali rappresentati in figura 21.

Il passaggio da una struttura all'altra dipende dalla composizione, come già detto, ma anche dalla temperatura; sicché è possibile descrivere

l'intero ambito di esistenza di un sistema disperso in tutte le sue conformazioni con un vero e proprio *diagramma di fase*.

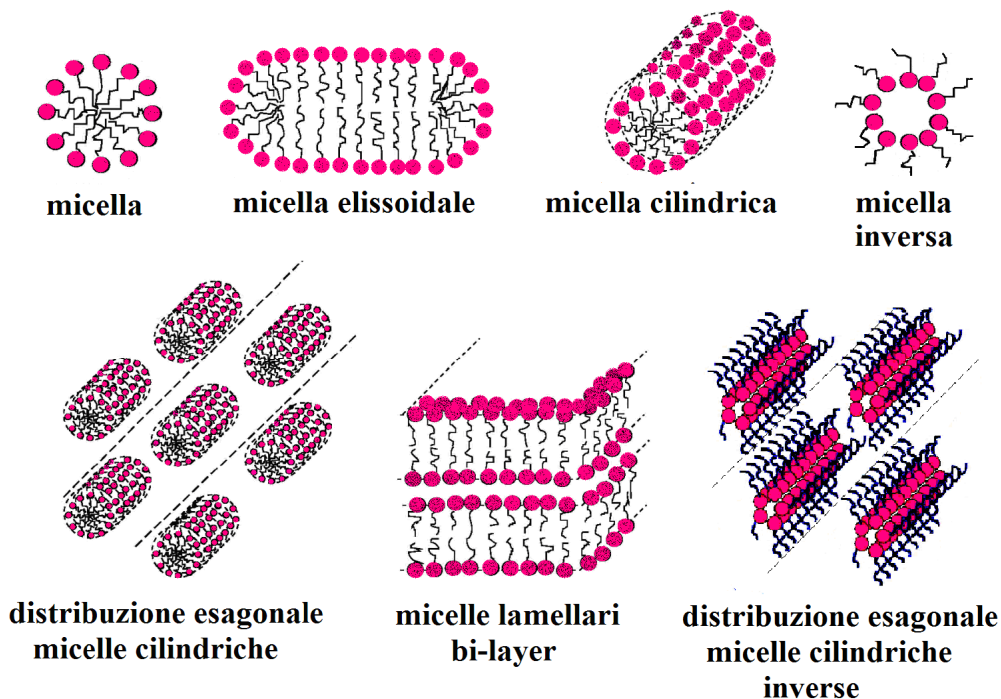


Fig. 21 Esempi di strutture supramolecolari originate dal tensioattivo.

La dimensione delle micelle è legata al rapporto di concentrazione molare tra acqua e tensioattivo, indicato solitamente con W_0 , e a variabili termodinamiche come il pH, la temperatura e la velocità di miscelazione delle fasi.

Il volume micellare V_m è legato al raggio micellare R_m dall'equazione:

$$V_m = \frac{4}{3} \pi R_m^3 = n_s \cdot V_s + n_w \cdot V_w$$

dove n_s è il n° di moli del tensioattivo, V_s è il volume del tensioattivo, n_w è il n° di moli di acqua e V_w è il volume di acqua all'interno delle micelle. L'area superficiale della micella (A_m) è dovuta esclusivamente al tensioattivo per cui:

$$A_m = 4 \pi R_m^2 = n_s \cdot A_s$$

dove A_s è l'area superficiale all'interfaccia olio-tensioattivo.

Se $W_0 = [\text{acqua}] / [\text{tensioattivo}] = n_w / n_s$ allora:

$$R_m = (3V_s + 3 \cdot V_w \cdot W_0) / A_m$$

In riferimento a quest'ultima equazione si può osservare che aumentando il rapporto $[\text{acqua}]/[\text{tensioattivo}]$ aumenta il raggio micellare e quindi il volume di acqua contenuto all'interno delle micelle stesse. Variando il valore di W_0 è quindi possibile controllare accuratamente la grandezza dei pools acquosi da cui deriva la dimensione delle particelle ivi racchiuse.

La piccola dimensione delle micelle le rende soggette a continui moti Browniani anche a temperatura ambiente, causano frequenti collisioni e fanno sì che una collisione su 100 porti alla formazione di micelle dimere che fondendosi scambiano il contenuto dei pools acquosi e dopo 100ns si separano nuovamente. Questo processo prende il nome di **percolazione** e viene sfruttato nelle sintesi chimiche poiché le micelle inverse fungono da nanoreattori (figura 22). [34, 35]

Il risultato è l'ottenimento del prodotto di reazione all'interno di pools acquosi la cui dimensione controllata si rispecchia nella distribuzione ristretta delle dimensioni delle particelle ottenute.[35]

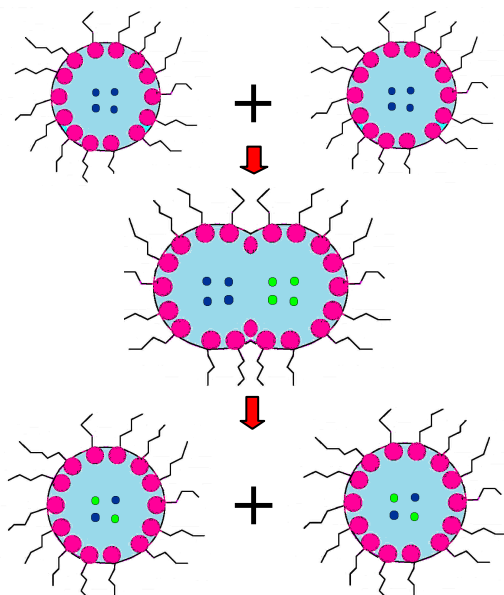


Fig. 22 Rappresentazione schematica del meccanismo di percolazione.

La concentrazione dei sali nella fase acquosa è limitata poiché essi influenzano la stabilità della microemulsione. Essa determina una variazione dell'area di miscibilità nei diagrammi di fase ternari: gli ioni vanno, infatti, ad interagire con il tensioattivo variandone la solubilità e ostacolando nella formazione delle micelle inverse.

Alte concentrazioni saline richiedono, per disciogliersi, volumi di acqua maggiori, ciò implica una riduzione del quantitativo di acqua a disposizione del tensioattivo che quindi si separa dalla microemulsione.

Una forte concentrazione salina influenza quindi la separazione delle fasi della microemulsione, la solubilità del tensioattivo nella fase acquosa e l'aggregazione dei monomeri a formare le micelle. L'area della zona di miscibilità dipende inoltre dalla temperatura alla quale il sistema si trova.

3.3-3 Sintesi di metalli e leghe per riduzione chimica in presenza di tensioattivi

Oltre alle microemulsioni, in letteratura sono riportati dei lavori che dimostrano l'utilizzo dei soli tensioattivi come modulatori nella crescita della dimensione delle particelle di precipitato. È stato, infatti, dimostrato come, in seguito al processo di nucleazione, le molecole di tensioattivo vadano a circondare le particelle creando sulla loro superficie delle micelle che ne arrestano la crescita. L'interazione particelle-tensioattivo è un importante fattore di controllo per la forma e la dimensione delle nanoparticelle inorganiche (figura 23). [36]

L'abilità delle micelle nel bloccare la crescita delle particelle è sempre più forte all'aumentare della quantità di tensioattivo che naturalmente è in equilibrio dinamico con i suoi componenti: monomeri liberi, aggregati micellari e monomeri adsorbiti sulla superficie delle particelle. [37]

È da ricordare che con l'aumento della temperatura aumenta la dissoluzione, poiché questo è un processo endotermico, con conseguente aumento della crescita dei grani (pochi grani ma di dimensioni maggiori). [38]

Anche il tempo di reazione incide sulla crescita delle particelle e deve essere valutato di volta in volta secondo il sistema in esame; per la precipitazione di nanoparticelle inorganiche con boridruro, per esempio, è stato stimato un tempo ottimale di reazione pari a 1 ora oltre la quale la dimensione delle particelle tende ad aumentare.

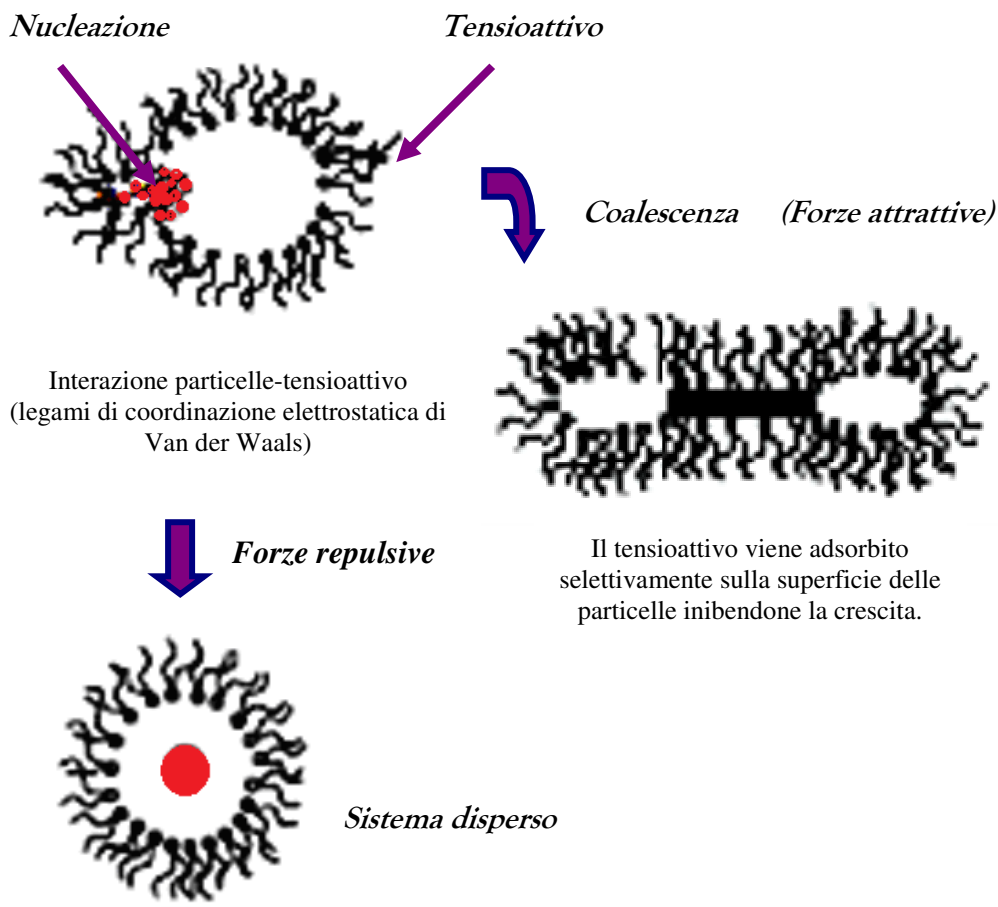


Fig. 23 Effetto dei tensioattivi sulla crescita delle particelle.

Capitolo IV:

Parte sperimentale

4.1 Tecniche di caratterizzazione

Per la caratterizzazione dei campioni da noi sintetizzati, sono state utilizzate le seguenti tecniche:

- ▣ *Diffrazione di Raggi X*
- ▣ *Microscopia elettronica*
- ▣ *Analisi termica*

a) Diffrazione di Raggi X

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica non distruttiva utilizzata per l'analisi qualitativa e quantitativa dei materiali cristallini. Ogni atomo del cristallo rappresenta un punto di diffusione e agisce come una sorgente puntiforme di onde sferiche, le quali daranno luogo a fenomeni di interferenza costruttiva per formare un certo numero di onde diffratte.

Bragg fornì un'interpretazione del fenomeno della diffrazione provocato da un reticolo cristallino, interpretandola come se fosse una semplice riflessione.

La *Legge di Bragg* descrive la direzione delle onde diffratte dal reticolo cristallino:

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta$$

dove λ è la lunghezza d'onda, d_{hkl} è la distanza tra i piani di hkl del cristallo, ϑ è l'angolo di diffrazione e n è l'ordine di diffrazione (figura 24).

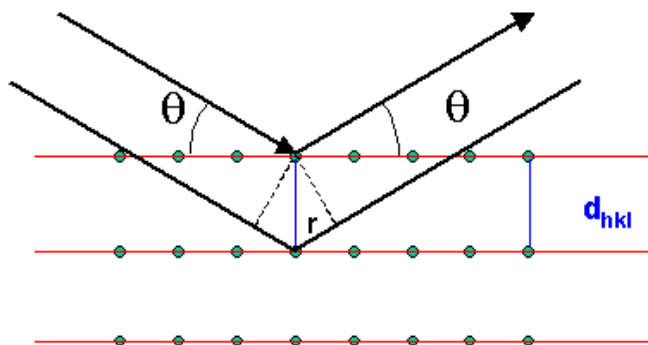


Fig. 24 Diffrazione nei diversi piani cristallini.

I diagrammi di diffrazione si presentano come una serie di picchi aventi diversa intensità e posizione, la quale viene espressa come valore angolare 2ϑ . Ogni sostanza cristallina presenta un caratteristico pattern di diffrazione, mentre i campioni di solidi amorfi non danno picchi ma aloni.

Per determinare la dimensione media dei cristalli si ricorre all'*equazione di Scherrer*:

$$D = (K \lambda) / \beta \cos \vartheta$$

Dove D è la dimensione media dei cristalliti, K è una costante assunta pari a 0.9, λ è la lunghezza d'onda utilizzata, β è la larghezza dei picchi misurata a metà altezza espressa in radianti e ϑ è l'angolo di diffrazione.

Secondo tale equazione la dimensione media dei cristalli è inversamente proporzionale alla larghezza a mezza altezza dei picchi. Questa deve essere preliminarmente corretta per l'allargamento strumentale.

Nella presente tesi è stato utilizzato il rifrattometro X3000 della Seifert (figura 25) che utilizza la radiazione $\text{CuK}\alpha$ i cui raggi diffratti vengono monocromatizzati attraverso un cristallo di grafite posto di fronte al rivelatore.

In tale diffrattometro il campione è fisso ed in posizione orizzontale e pochi milligrammi di polvere possono essere analizzati disponendoli su un portacampione costituito da un particolare cristallo tagliato opportunamente che non contribuisce allo spettro della polvere (portacampione a zero-background). Il campione deve essere ridotto a fine polvere e distribuito in strato uniforme e regolare al centro del portacampione. I dati sono raccolti secondo step successivi e di durata variabile, scelta di volta in volta per ottimizzare il rapporto segnale/rumore.

Attraverso un software di riconoscimento fasi, lo spettro di diffrazione ottenuto viene paragonato con i valori bibliografici al fine di identificare la sostanza o la miscela di sostanze in esame. Circa 70000 schede di sostanze inorganiche e organiche sono comprese nei volumi del "Powder Diffraction file" pubblicati dall' International Center For Diffraction Data (I.C.D.D.) [39].



Fig. 25 Diffrattometro Seifert X3000.

b) Microscopia elettronica

Le tecniche di microscopia elettronica si basano sulle interazioni di un fascio di elettroni, accelerati da una forte differenza di potenziale, con il campione in esame. I diversi costituenti del campione assorbono la radiazione in modo diverso generando un contrasto che definisce l'immagine osservata.

1) Microscopia elettronica in trasmissione

La microscopia elettronica in trasmissione (TEM) è basata sull'osservazione del fascio trasmesso su uno schermo fluorescente o su un sistema di registrazione fotografica. L'intensità del fascio trasmesso dipende principalmente dalla composizione chimica e dallo spessore del campione che deve quindi essere inferiore ad un valore limite, intorno ai 200 nm.

Inoltre, poiché la lunghezza d'onda del fascio elettronico è comparabile con le dimensioni atomiche, il TEM può funzionare anche da diffrattometro, permettendo di riconoscere strutture locali e variazioni di queste.

La modalità *Bright-Field* e *Dark-Field* permettono di avere immagini del campione dalle quali è possibile dedurre dimensioni, forma e dispersione delle nanoparticelle, con l'ulteriore possibilità, se si lavora in modalità Dark-Field, di distinguere cristalliti con diversa orientazione cristallografica.

Nella presente tesi, le osservazioni TEM sono state effettuate con l'ausilio di un microscopio JEOL 200 CX (figura 26) operante ad una tensione di accelerazione di 200 KV che corrisponde ad una lunghezza d'onda $\lambda=2.51 \cdot 10^{-2}$ Å, e una lunghezza della camera di 82 cm.

Una o due gocce di una dispersione del campione, secondo la sua concentrazione, vanno posizionate al centro del dischetto portacampione nel quale è disegnata una piccola griglia di rame che aiuta nell'osservazione del campione al microscopio. Nell'asta portacampioni possono essere posizionati due dischetti i cui campioni potranno essere esaminati in successione.



Fig. 26 Microscopio a trasmissione di elettroni JEOL 200CX.

2) Microscopia elettronica a scansione

Un microscopio elettronico a scansione (SEM) consiste di una colonna elettronica che produce e muove un sottile fascio di elettroni a esplorare (scanning) una piccola area della superficie di un campione solido.

Il fascio elettronico è in continuo movimento sul campione e il suo impatto sulla superficie del solido determina vari tipi di segnali che vengono raccolti da rivelatori posti nelle immediate vicinanze del campione. Questi segnali comprendono elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, raggi X, catodoluminescenza (emissione di radiazione elettromagnetica, nel campo dell'ultravioletto, visibile o infrarosso a causa del bombardamento elettronico) e elettroni assorbiti dal campione (questo segnale è anche chiamato corrente di campione).

Una caratteristica importante del SEM è l'aspetto tridimensionale delle immagini che è conseguenza dell'elevata profondità di campo.

L'elaborazione dei segnali emessi consente di ottenere un'ampia gamma di informazioni non solo morfologiche, ma anche compositive e strutturali relative alle varie parti di cui è costituito il campione.

c) Analisi termica

1) Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica che, attraverso una microbilancia ad alta sensibilità, studia le variazioni di massa di un campione in funzione della temperatura o del tempo.

Durante l'analisi il campione viene immerso in un'atmosfera gassosa controllata (argon se si vogliono evitare le reazioni di ossidazione da parte dell'aria o ossigeno se invece si vogliono favorire). Il programma può comprendere fasi di riscaldamento, raffreddamento e/o fasi in cui la temperatura viene mantenuta costante (isoterma).

Con la TGA si ottiene un *termogramma* attraverso il quale si possono rilevare reazioni di ossidazione, disidratazione e/o decomposizione,

ottenendo informazioni sulla composizione del materiale e sulla sua stabilità termica.

Nei termogrammi i plateau indicano la presenza di una fase stabile in quell'intervallo di temperatura, mentre i flessi sono in relazione con la variazione di massa, cui consegue la formazione di un prodotto intermedio.

Le curve TGA vengono spesso derivate rispetto al tempo ottenendo le $dTGA$, mediante tale operazione si rendono evidenti piccole variazioni di pendenza, talvolta non visibili con la semplice TGA.

Nel presente lavoro è stata utilizzata la TGA-SDTA 851 della METTLER TOLEDO (figura 27).

2)Analisi termica differenziale

L'analisi termica differenziale (DTA) è una tecnica che studia la differenza di temperatura, esistente tra il campione e una sostanza di riferimento, in funzione del tempo (t) o della temperatura stessa (T).

Il campione e la sostanza di riferimento vengono sottoposti allo stesso regime di temperatura: quando il campione subisce una transizione di fase o una reazione, la sua temperatura varia rispetto a quella del riferimento e verrà rilevata dalla termocoppia differenziale ivi presente.

Tutte le trasformazioni fisiche o chimiche subite da una sostanza, se comportano un'apprezzabile variazione di entalpia, possono essere studiate con la DTA. La posizione, la forma e il numero dei picchi sul termogramma sono utili per l'identificazione qualitativa della sostanza in esame, mentre le loro aree, essendo proporzionali alla variazione di entalpia che li ha generati, ne permettono la determinazione quantitativa.

Questa analisi è stata eseguita impiegando, come per la termogravimetria, la TGA-SDTA 851 della METTLER TOLEDO (figura 27). Se non indicato diversamente è stata utilizzata una singola rampa di riscaldamento da 25°C a 800°C con una velocità di 10°/min.



Fig. 27 Bilancia termogravimetrica TGA-SDTA 851 METTLER TOLEDO.

3) Analisi termica differenziale a scansione

Il calorimetro differenziale a scansione (DSC) serve a misurare il calore scambiato da un campione a pressione costante durante una trasformazione chimica. Il termine “differenziale” si riferisce al fatto che il comportamento del campione viene confrontato con quello di un materiale di riferimento che non subisce nel corso dell’analisi alcun cambiamento chimico o fisico. Quanto al termine “scansione”, esso indica che durante l’analisi si aumentano (si scansionano) le temperature del campione e del materiale di riferimento. Determinando, pertanto una scansione dell’energia termica.

La traccia DSC detta termogramma è costituita dal grafico di flusso di calore contro la temperatura; la presenza nel termogramma di picchi indica processi che richiedono trasferimento di calore.

Per il presente lavoro di tesi è stato utilizzato il calorimetro DSC 7 della Perkin Elmer (figura 28).



Fig.28 Calorimetro differenziale a scansione PERKIN ELMER DSC7.

4.2 Sintesi della lega $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$

4.2-1 Sintesi in soluzione acquosa

La prima parte del presente lavoro di tesi riguarda la sintesi e la caratterizzazione della lega Sn-Bi di composizione eutettica ottenuta attraverso la riduzione dei sali precursori con KBH_4 in soluzione acquosa.

Essendo tale lega candidata alla sostituzione della SnPb, deve essere eco-compatibile e non tossica, è doveroso, quindi, effettuare un inciso sulle caratteristiche dei due metalli utilizzati: lo stagno è un metallo malleabile e duttile, bianco argenteo, non tossico mentre il bismuto è un metallo fragile dal colore bianco con sfumature rosa e iridescenti. È il più pesante dei cosiddetti "metalli pesanti" ed è l'unico tra essi a non essere tossico. È usato principalmente nel campo farmaceutico e per preparare leghe a basso punto di fusione come quelle per i fusibili. L'ossicloruro di bismuto è molto usato nell'industria cosmetica, mentre il subnitrito di bismuto e il subcarbonato di bismuto trovano uso in medicina. Il subsalicilato di bismuto è usato come farmaco anti-diarroico.

La lega Sn-Bi presenta il seguente diagramma di fase (figura 29):

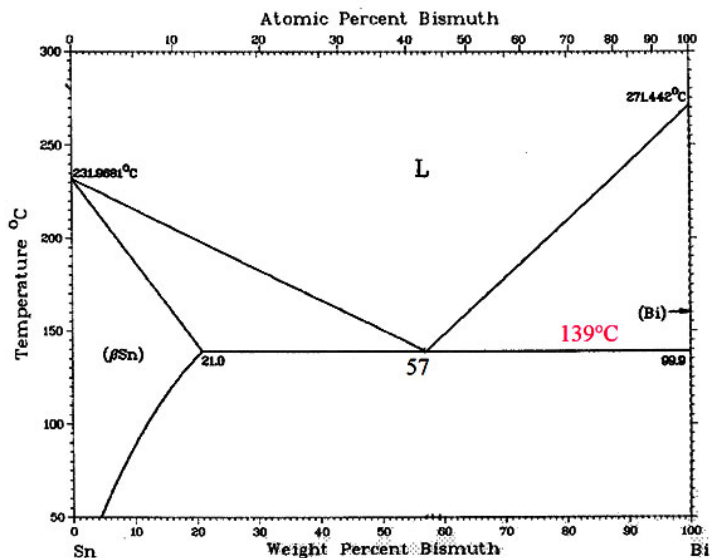


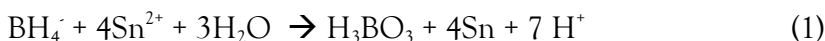
Fig. 29 Diagramma di fase Sn-Bi.

Dal diagramma di fase possiamo ricavare alcuni dati significativi:

- * Lo stagno metallico fonde a 231.99°C;
- * Il bismuto metallico fonde a 271.44°C;
- * La miscela eutettica Sn-Bi presenta composizione atomica 57% in stagno e 43% in bismuto, pari ad una concentrazione in peso 43% in stagno e 57% in bismuto;
- * La miscela eutettica Sn₅₇Bi₄₃ fonde a 139°C.

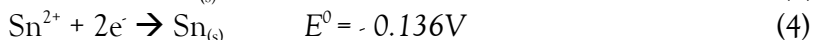
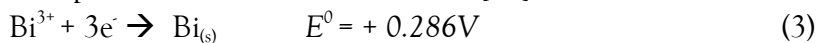
Successivamente è stato verificato che l'agente riducente fosse in grado di ridurre i singoli ioni allo stato metallico.

In base a quanto riportato in letteratura il meccanismo di reazione per la riduzione di Sn²⁺ e Bi³⁺ con boridruro è complesso, tuttavia la stechiometria può essere riassunta con le seguenti equazioni chimiche:

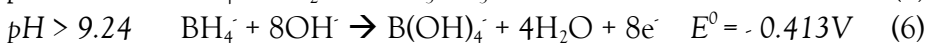


Le equazioni 1 e 2 sono state ricavate tenendo conto che ogni mole di BH₄⁻ libera 8 moli di elettroni, come evidenziato in seguito (equazioni 5 e 6).

La riduzione allo stato metallico di stagno e bismuto con KBH₄ è in accordo con i potenziali standard di riduzione [40]:



Valori ben al di sotto del potenziale di riduzione del boridruro [39]:



Le fini particelle metalliche, a causa dell'estesa area superficiale, possono risultare altamente piroforiche e devono essere maneggiate con estrema cautela: la stabilità delle nanoparticelle metalliche viene ottenuta mediante passivazione³ o per compressione della polvere in compresse prima dell'esposizione all'aria. In entrambi i casi l'ossidazione è limitata

³ La **passivazione** consiste nella formazione di uno strato ossidato che aderisce perfettamente sulla superficie delle particelle a contatto con l'aria e che ne impedisce una successiva ossidazione, ostacolando al tempo stesso l'ulteriore propagarsi dello strato di ossido.

allo strato superficiale che protegge il cuore del materiale.[41]

I reagenti utilizzati nelle sintesi sono riportati nella seguente tabella 7, inoltre tutte le soluzioni sono state preparate con H₂O bidistillata e disareata:

Sostanza	Casa produttrice	Purezza
Acido Cloridrico, HCl	Riedel de Haen	37 % p/p purissimo p.a. Reag. ACS Reag. ISO
Potassio boroidruo, KBH ₄	Aldrich	98+% p/p
Bismuto (III) cloruro, BiCl ₃	Fluka	Puro p.a. ≥ 97.0% p/p
Stagno (II) cloruro diidrato, SnCl ₂ ·2H ₂ O	Fluka	Puro p.a. ≥ 96.0% p/p
Bismuto granuli, Bi _(s)	Aldrich	Purissimo ≥ 99.99% p/p
Stagno granuli, Sn _(s)	Aldrich	≥ 99.8 % p/p Reag. ACS

Tabella 7 Reagenti utilizzati nelle diverse sintesi.

Per la sintesi dello stagno metallico sono stati pesati 3.2155 g di SnCl₂·2H₂O e solubilizzati a caldo in circa 40 ml di acqua acidificata con HCl conc., con la stessa acqua è stato poi raggiunto il volume di 100 ml (pH ≅ 1). In un secondo matraccio sono stati solubilizzati, in H₂O, 8.9917 g di KBH₄ (pH≥11). La prima soluzione, raffreddata, è stata travasata nell'imbuto gocciolatore mentre la seconda è stata trasferita in

un pallone a 4 colli alloggiato in un bagno di ghiaccio e sotto flusso di N_2 .

La soluzione di $SnCl_2$ è stata quindi velocemente aggiunta a quella dell'agente riducente: si forma una sospensione giallo-arancione con notevole sviluppo di idrogeno nascente, al procedere della reazione la colorazione diviene verde militare ed infine grigio fumo. Lasciando in agitazione per 30 minuti, a velocità 3 con la pala meccanica, si ottiene una pallina grigio lucente dura e malleabile, dovuta all'agglomerazione del precipitato formatosi. Il prodotto viene dunque lavato con 250 ml di H_2O e con 100 ml di acetone, quindi essiccato e passivato.

Il campione ottenuto dalla sintesi per riduzione si è presentato costituito da sottili scagliette grigio lucenti (Figura 32) il cui spettro XRD presenza di un'unica fase relativa allo stagno metallico avente particelle di dimensioni medie, calcolate con l'equazione di Scherrer, pari a circa 76nm.

La resa di reazione è stata del 93% circa.



Fig.32 Stagno ottenuto per riduzione chimica in soluzione acquosa.

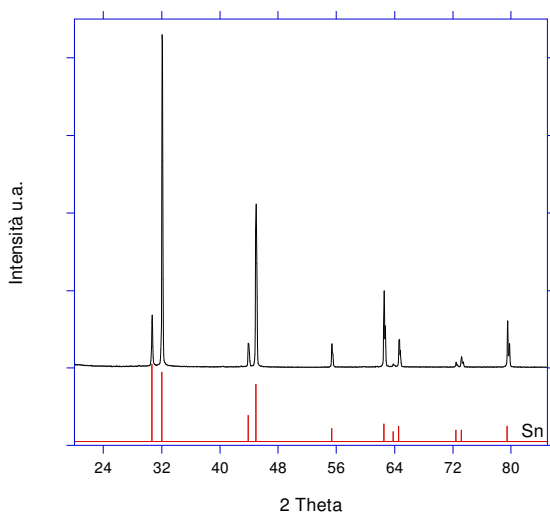


Fig.33 Spettro XRD del campione ottenuto per riduzione chimica del SnCl_2 . In basso è riportata la card dello stagno metallico, ricavata dalla banca dati PDF.

Nel termogramma DSC del campione sottoposto a trattamento termico, da 20 a 450°C con rate di $10^\circ\text{C min}^{-1}$, in atmosfera di Argon, è presente un unico ed intenso picco endotermico a circa 231°C dovuto alla fusione dello stagno metallico, inferiore di circa 1°C rispetto alla temperatura teorica (figura 34).

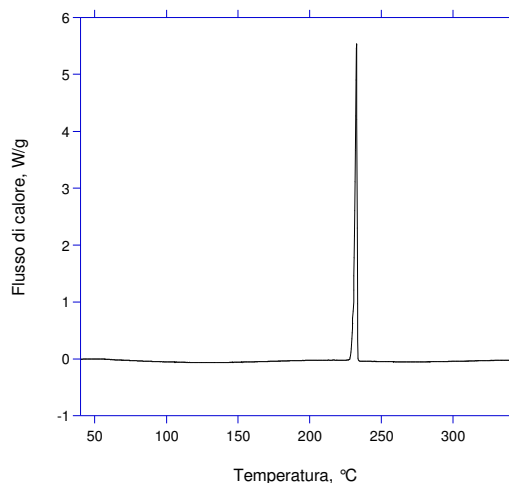


Fig. 34 Termogramma DSC del campione di stagno ottenuto per riduzione chimica in soluzione acquosa.

Dopo trattamento termico, il campione è stato sottoposto ad analisi XRD e lo spettro sotto riportato evidenzia la parziale ossidazione dello stagno a cassiterite (SnO_2) (Figura 35).

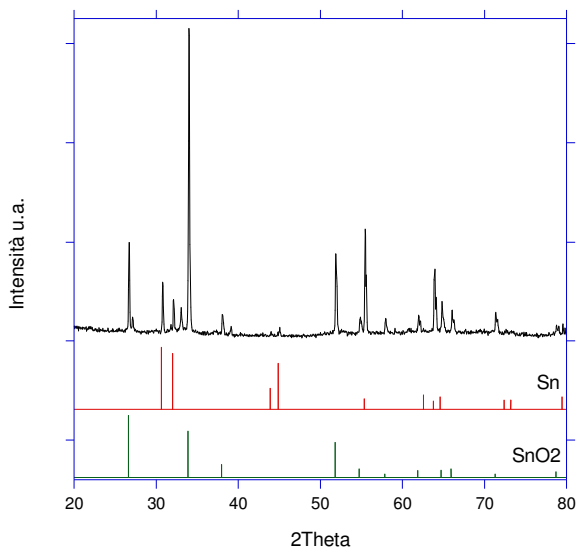


Fig. 35 Spettro XRD del campione di stagno dopo trattamento termico a 450°C in atmosfera inerte. In basso sono riportate le card dello stagno metallico e della cassiterite, ricavate dalla banca dati PDF.

Per la sintesi del bismuto metallico sono stati pesati 3.3898 g di BiCl_3 e solubilizzati in 100 ml di acqua distillata, disareata e acidificata con HCl conc. ($\text{pH} \approx 1$). In un secondo matraccio sono stati solubilizzati, in H_2O , 8.9917 g di KBH_4 ($\text{pH} \geq 11$). La prima soluzione è stata travasata nell'imbuto gocciolatore mentre la seconda è stata trasferita in un pallone a 4 colli alloggiato in un bagno di ghiaccio e sotto flusso di N_2 . La soluzione di BiCl_3 è stata quindi velocemente aggiunta a quella dell'agente riducente: si forma istantaneamente una sospensione nera con modesto sviluppo di idrogeno nascente che trasporta le particelle di precipitato lungo le pareti del pallone, al procedere della reazione il precipitato si agglomera depositandosi sul fondo sotto forma di grumi. Il prodotto viene dunque trasferito nel sistema filtrante. Esso è costituito da tante piccole palline impilate le une sulle altre che vengono lavate con

250 ml di H_2O e con 100 ml di acetone; durante il lavaggio dalla superficie del prodotto si liberano alcune bollicine di idrogeno.

Il precipitato è stato infine essiccato per 24 ore, passivato e caratterizzato.

Dalla riduzione del cloruro di bismuto sono stati ottenuti dei granuli grigio fumo di consistenza spugnosa (Figura 36) costituiti, come



mostrato dallo spettro XRD (Figura 37), da bismuto metallico avente particelle di dimensioni medie, calcolate con l'equazione di Scherrer, pari a circa 54nm.

La resa di reazione è stata prossima al 100%.

Fig. 36 Bismuto metallico ottenuto per riduzione chimica in soluzione acquosa.

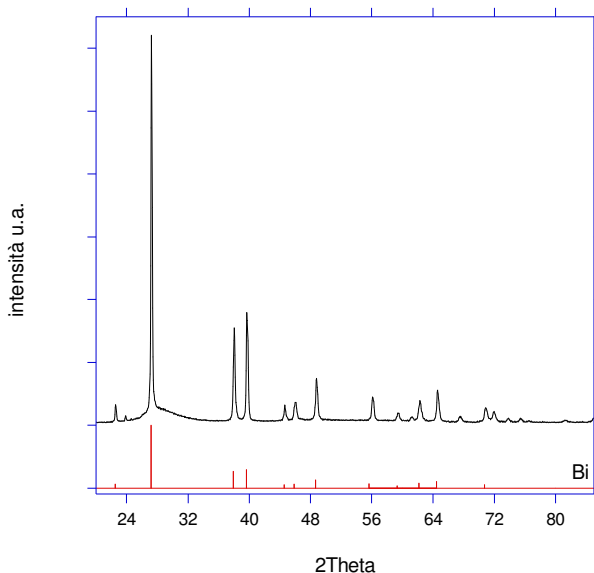


Fig.37 Spettro XRD del campione ottenuto per riduzione chimica del BiCl_3 . In basso è riportata la card del bismuto metallico, ricavata dalla banca dati PDF.

Nel termogramma DSC del campione sottoposto a trattamento termico (figura 38), da 20 a 450°C con velocità di riscaldamento di 10°C min⁻¹, in atmosfera di Argon, è presente un unico ed intenso picco endotermico a circa 265°C dovuto alla fusione del bismuto metallico, inferiore di circa 6°C rispetto alla temperatura teorica.

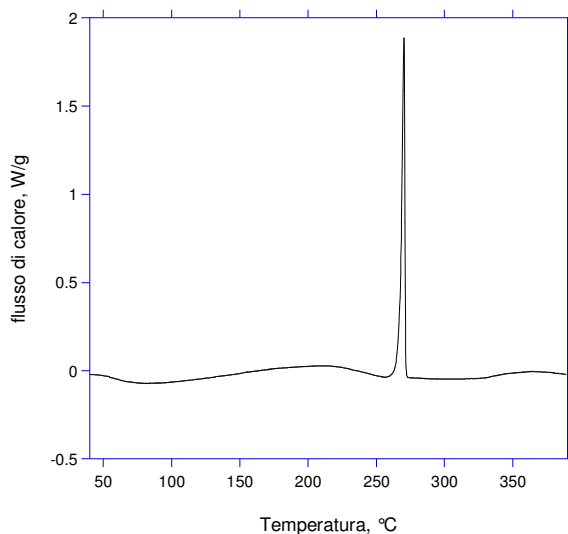


Fig. 38 Termogramma DSC del campione di bismuto ottenuto per riduzione chimica in soluzione acquosa.

Dopo trattamento termico nel DSC, il campione è stato sottoposto ad analisi XRD e lo spettro sotto riportato evidenzia la completa ossidazione del bismuto a ossido (Bi_2O_3) e a bismutite ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) (Figura 39).

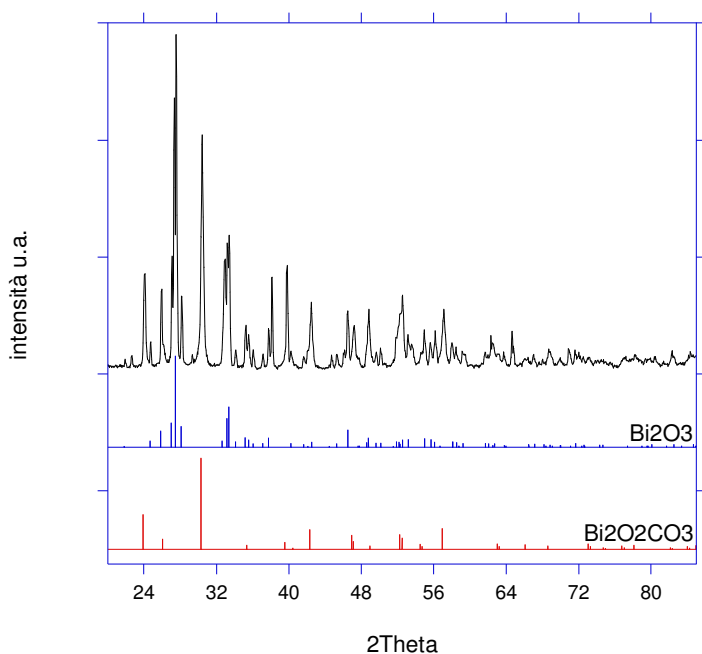


Fig.39 Spettro XRD del campione di bismuto dopo trattamento termico a 450°C in atmosfera inerte. In basso sono riportate le card dell'ossido di bismuto e della bismutite, ricavate dalla banca dati PDF.

Al fine di ottenere uno standard di riferimento da utilizzare nelle caratterizzazioni, la lega $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ è stata preparata per fusione e successivo raffreddamento.

0.57g di bismuto metallico e 0.43 g di stagno metallico sono stati trasferiti in un crogiolo di grafite. I metalli sono stati portati a 350°C in muffola, al raggiungimento di tale temperatura il materiale fuso è stato miscelato al fine di renderlo omogeneo ed è stato lasciato a tale temperatura per 10 minuti, quindi è stato rapidamente raffreddato versandolo su una piastrina di ceramica del banco chimico.

La lega si presenta duttile e malleabile, di colore grigio lucente.

Lo spettro XRD di tale campione (figura 30) mostra i picchi relativi alle fasi metalliche dello stagno e del bismuto.

Il campione risulta essere microcristallino.

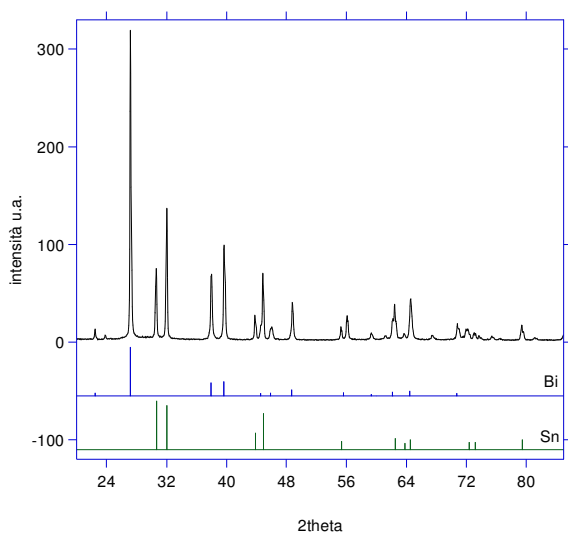


Fig.30 Spettro XRD della lega $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ ottenuta per fusione. In basso sono riportate le card dello stagno e del bismuto metallici, ricavate dalla banca dati PDF.

Il campione è stato sottoposto ad analisi termica DSC in atmosfera inerte (Argon), con rampa di riscaldamento da 20 a 350°C e scansione di 10°C al minuto.

Nel termogramma ottenuto (figura 31) è presente un unico ed intenso picco endotermico a circa 138.2°C dovuto alla fusione della lega eutettica, di 0.8°C più basso rispetto alla temperatura teorica.

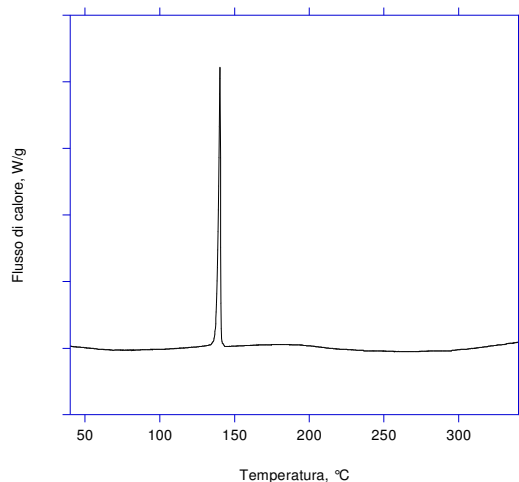


Fig. 31 Termogramma della lega $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ ottenuta per fusione.

Per la sintesi della miscela eutettica la soluzione acquosa acida, per HCl, dei sali $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e BiCl_3 , contenuta in un imbuto gocciolatore, è stata velocemente aggiunta alla soluzione acquosa di KBH_4 , in agitazione per mezzo di una pala meccanica (figura 40) e alloggiata in un bagno di ghiaccio. La reazione è immediata ed energica, il precipitato ottenuto è stato filtrato per pressione di azoto, quindi lavato varie volte prima con acqua distillata e poi con acetone necessario per eliminare tutta l'acqua: questa, infatti, incide fortemente sulla qualità del prodotto ottenuto poiché svolge un ruolo importante nella formazione di borati e metaborati dei metalli coinvolti.

La polvere è stata poi essiccata per 24 ore a temperatura ambiente: le operazioni appena descritte sono state eseguite sotto continuo flusso di azoto al fine di evitare la preventiva ossidazione del prodotto sintetizzato.

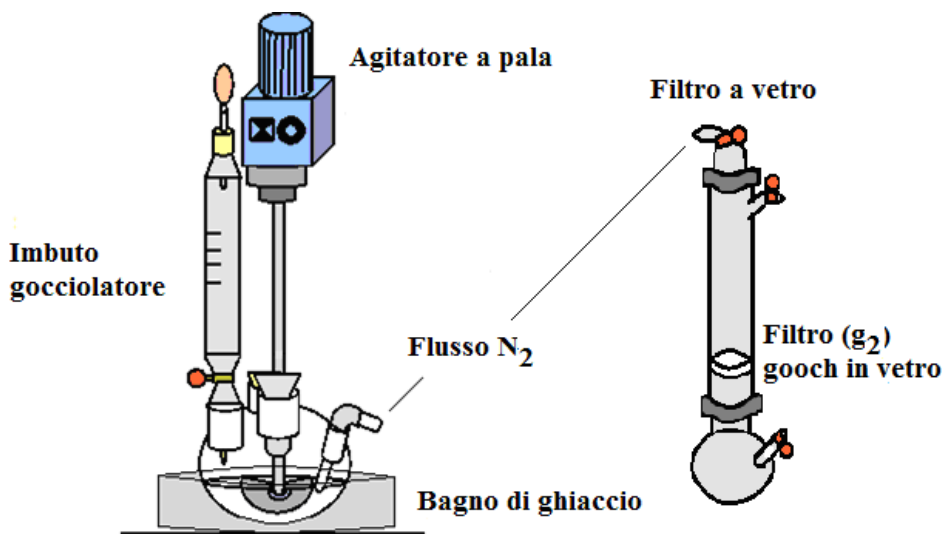


Fig. 40 Rappresentazione schematica delle apparecchiature utilizzate nelle diverse sintesi.

Il prodotto è stato quindi passivato introducendo nel sistema alcuni ppm di ossigeno: la formazione di uno strato superficiale di ossido rende la polvere più stabile per esposizione all'aria⁴ (figura 41).

La metodica di sintesi ha seguito quella descritta in [42, 43] riguardanti la preparazione di polveri amorfe di metalli di transizione attraverso la riduzione con KBH_4 in soluzione acquosa.

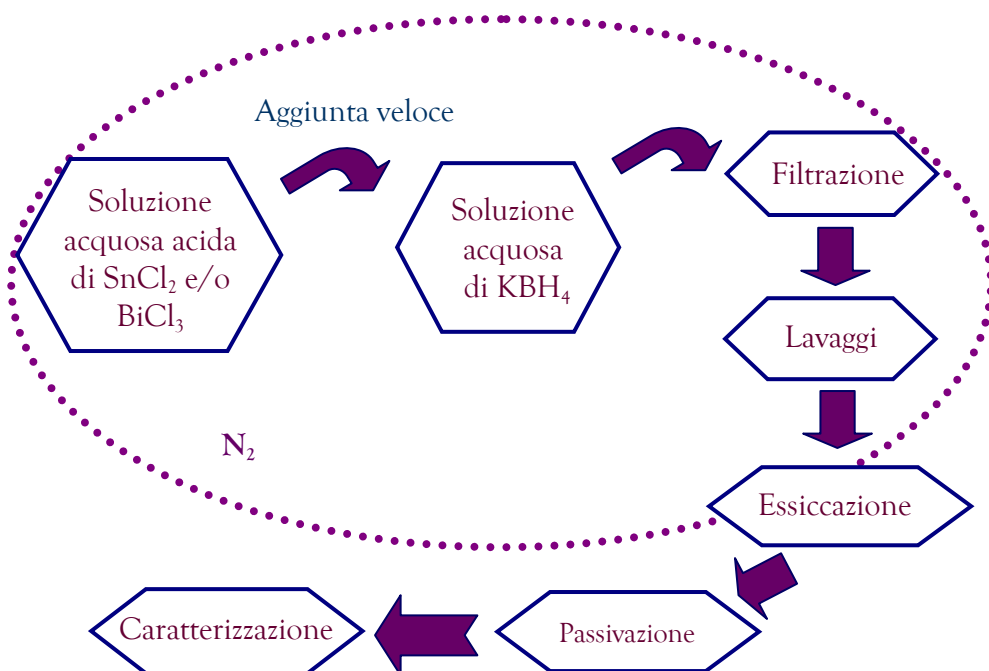


Fig. 41 Schema relativo alla sintesi della miscela eutettica $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$.

Le concentrazioni delle soluzioni coinvolte nella reazione di riduzione sono state ricavate, insieme alla metodica di sintesi, dalla pubblicazione n°42.

⁴ È stato infatti dimostrato come alcune polveri metalliche nanocristalline vadano incontro a combustione spontanea in seguito all'esposizione all'aria a causa della loro estesa area superficiale. Tale inconveniente viene evitato attraverso il processo della passivazione.

- * 100ml di una soluzione 0.25M dei sali
- * 250ml della soluzione 1M dell'agente riducente

Per preparare la soluzione dei sali è stata considerata la concentrazione percentuale atomica della miscela eutettica Sn-Bi, per cui su 0.025 moli totali, il 57% deve essere di Sn^{2+} e il 43% di Bi^{3+} cui corrispondono:

- * 0.01075 moli di Bi^{3+} pari a 3.3899 g di BiCl_3 ;
- * 0.01425 moli di Sn^{2+} pari a 3.2155 g di $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Per la soluzione dell'agente riducente sono necessarie 0.250 moli che corrispondono a 13.4875 g di KBH_4 .

Tutto il processo di sintesi dalla preparazione delle soluzioni all'essiccamento ed alla passivazione, viene condotto sotto cappa chimica.

Per la preparazione della soluzione dei sali, lo $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ è stato solubilizzato a caldo in circa 40 ml di H_2O mentre il BiCl_3 è stato solubilizzato a freddo con lo stesso volume di H_2O le due soluzioni sono state unite nel matraccio da 100 ml portando sempre a volume con H_2O . La soluzione dei sali così ottenuta, è stata quindi, travasata nell'imbuto gocciolatore mentre quella dell'agente riducente è stata travasata nel pallone a 4 colli alloggiato nel bagno di ghiaccio. Prima di procedere con l'aggiunta veloce della soluzione dei sali, il sistema è stato fatto disareare alcuni minuti sotto flusso di azoto, quindi è stata iniziata l'aggiunta che ha portato alla formazione immediata di un precipitato nero con notevole sviluppo di idrogeno nascente.

La sospensione è stata lasciata in agitazione per 1 ora trascorsa la quale è stata effettuata la filtrazione, per pressione di azoto, su filtro a vetro gooch (figura 42).

La fine polvere grigio fumo ottenuta, lavata con 250 ml di H_2O e successivamente con 100 ml di acetone, è stata essiccata, passivata e



Fig. 42 Filtrazione per pressione di azoto

caratterizzata.

Dalla riduzione chimica con KBH_4 in soluzione acquosa dei sali di stagno e bismuto, è stata ottenuta una fine polvere grigio fumo (figura 43) costituita, come mostra lo spettro XRD (figura 44), da stagno e bismuto metallici.

Utilizzando l'equazione di Scherrer viene stimata una dimensione media dei cristallipari a circa 85nm per il bismuto e intorno ai 140nm per lo stagno.

La resa di reazione è stata dell'85%.



Fig. 43 Lega $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ ottenuta per riduzione in soluzione acquosa.

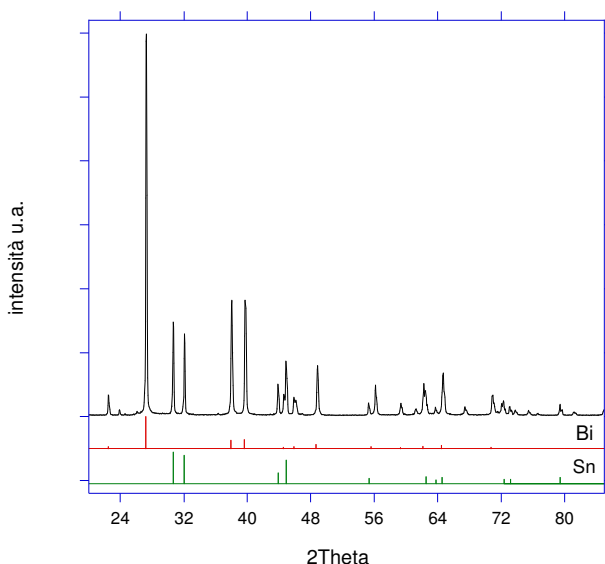


Fig.44 Spettro XRD della lega $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ ottenuta per riduzione. In basso sono riportate le card dello stagno e del bismuto metallici, ricavate dalla banca dati PDF.

Le micrografie TEM del campione così come preparato mostrano come questo sia costituito sia da particelle sferiche singole ben definite (fig. 45a,b), di dimensioni intorno ai 50nm, che da grossi agglomerati di particelle (fig. 45c,d).

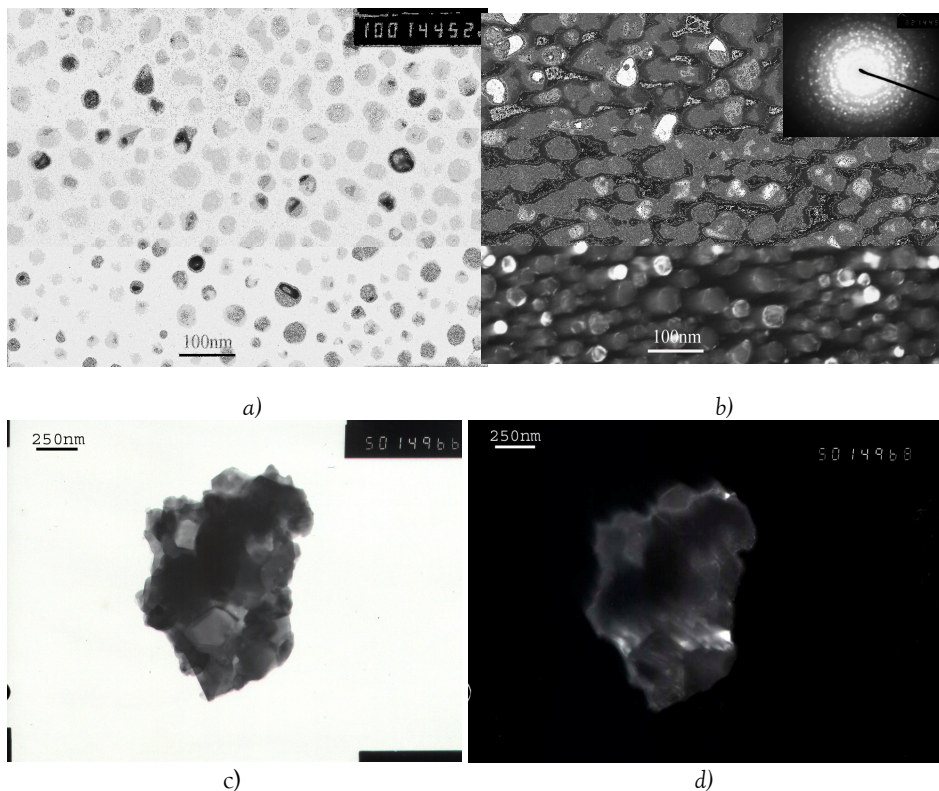


Fig. 45 Micrografie TEM del campione $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ ottenuto per riduzione in soluzione acquosa: a) Bright field a 100KX; b) Dark field a 100KX con in alto a destra il corrispondente pattern di diffrazione; c) Bright field a 50KX; d) Dark field a 50KX

Nel termogramma DSC del campione sottoposto a trattamento termico (figura 46) fino a 450°C in atmosfera inerte è presente un primo picco endotermico a 135°C dovuto alla fusione della miscela eutettica, seguito da un picco allargato ed esotermico a circa 200°C, legato ai processi di ossidazione che interessano il campione.

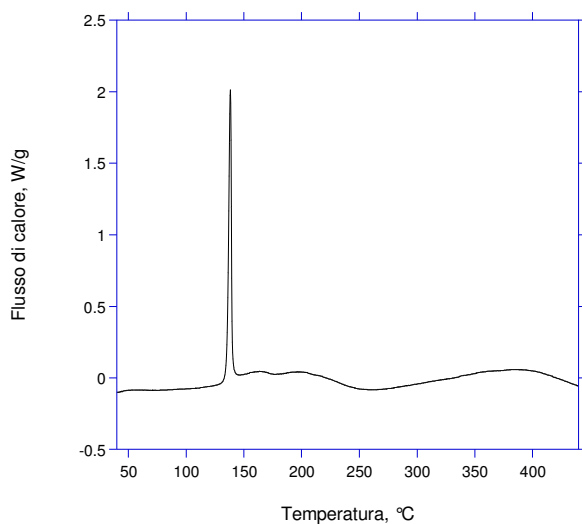


Fig. 46 Termogramma DSC della lega $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ ottenuta per riduzione, eseguito da 20 a 450°C in argon, con velocità di riscaldamento pari a 10°Cmin⁻¹.

Lo spettro XRD del campione trattato termicamente evidenzia la parziale ossidazione dello stagno a cassiterite, SnO_2 (figura 47).

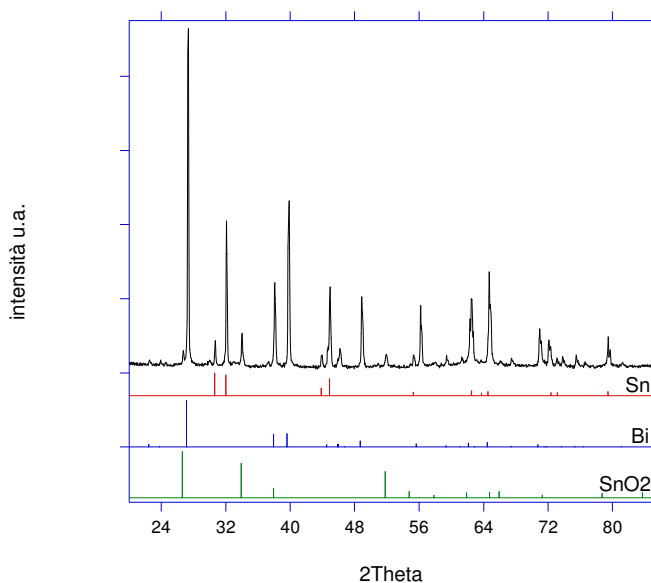


Fig. 47 Spettro XRD della lega $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ dopo trattamento termico a 450°C in argon, in basso sono riportate le card ricavate dalla banca dati PDF.

Al fine di evidenziare i processi di ossidazione che interessano il campione, è stata eseguita un'analisi termogravimetrica in presenza di ossigeno (fig. 48a). Le variazioni di pendenza sono messe in evidenza eseguendo la derivata prima della curva termogravimetrica ($dTGA$) (fig. 48b).

Nella curva della $dTGA$ si possono, quindi, individuare, tre variazioni di pendenza che hanno inizio intorno ai 200, ai 300 e ai 400°C, dovute alla formazione dei seguenti ossidi, individuati trattando termicamente la lega $Sn_{57}Bi_{43}$ a temperature intermedie e facendovi seguire l'analisi diffrattometrica:

- ▣ 200°C: SnO , Bi_2O_3 , $Bi_2O_2CO_3$ e altri ossidi del Bi;
- ▣ 300°C: Bi_4O_5 ;
- ▣ 400°C: SnO_2 , Bi_2O_4 e $Bi_{64}SnO_{98}$.

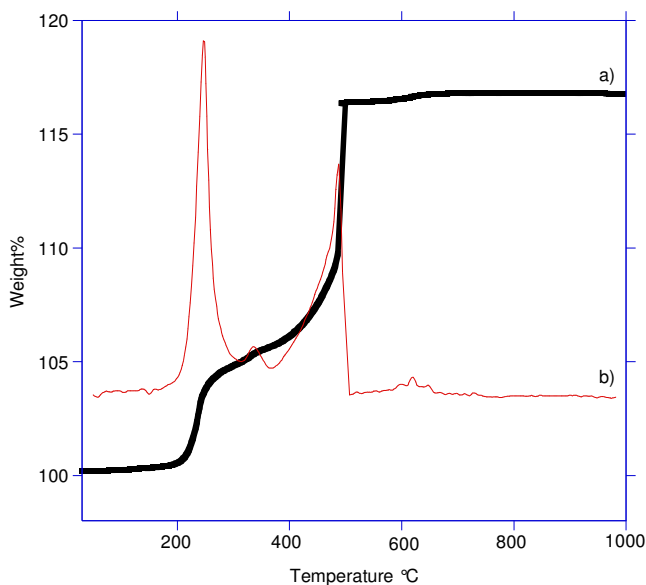


Fig. 48 Termogramma del campione $Sn_{57}Bi_{43}$ realizzato in O_2 : a) in nero la curva TGA, b) in rosso la $dTGA$.

A causa del trattamento termico, le particelle di lega tendono ad agglomerarsi, formando aggregati di grosse dimensioni (oltre i 100nm),

come mostrato nelle micrografie TEM in campo chiaro sotto riportate (figura 49):

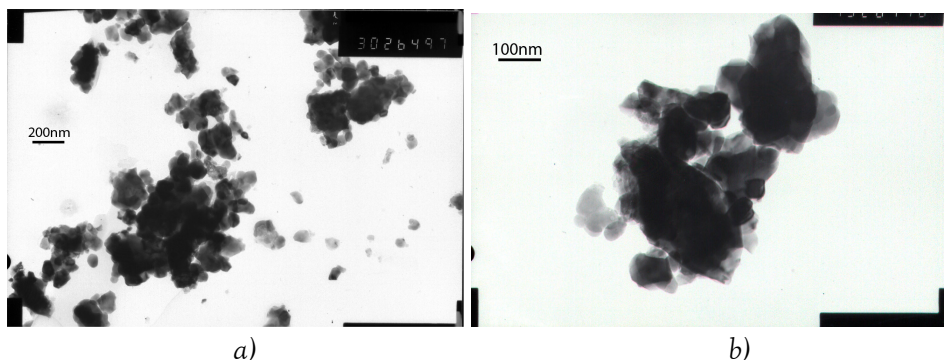


Fig. 49 Micrografie TEM del campione dopo trattamento termico a 450°C: a) bright field a 30KX; b) bright field a 73KX

Di seguito vengono riportate le micrografie SEM della lega trattata termicamente in N_2 a 400°C, quindi dopo fusione: il campione si presenta costituito da palline grigio lucenti, dell'ordine dei micrometri (fig. 50a), unite ad una polvere più sottile di dimensione nanometrica (fig. 50c); dall'ingrandimento di una di queste palline si può notare la struttura a cervello che è tipica dell'eutettico (fig. 50b).

La fase scura è quella a più alta concentrazione di stagno, mentre quella più chiara ha una più alta concentrazione di bismuto, tale distinzione è resa possibile poiché la foto è stata ottenuta con il segnale derivante dagli elettroni "back-scattered", che danno il contrasto composizionale.

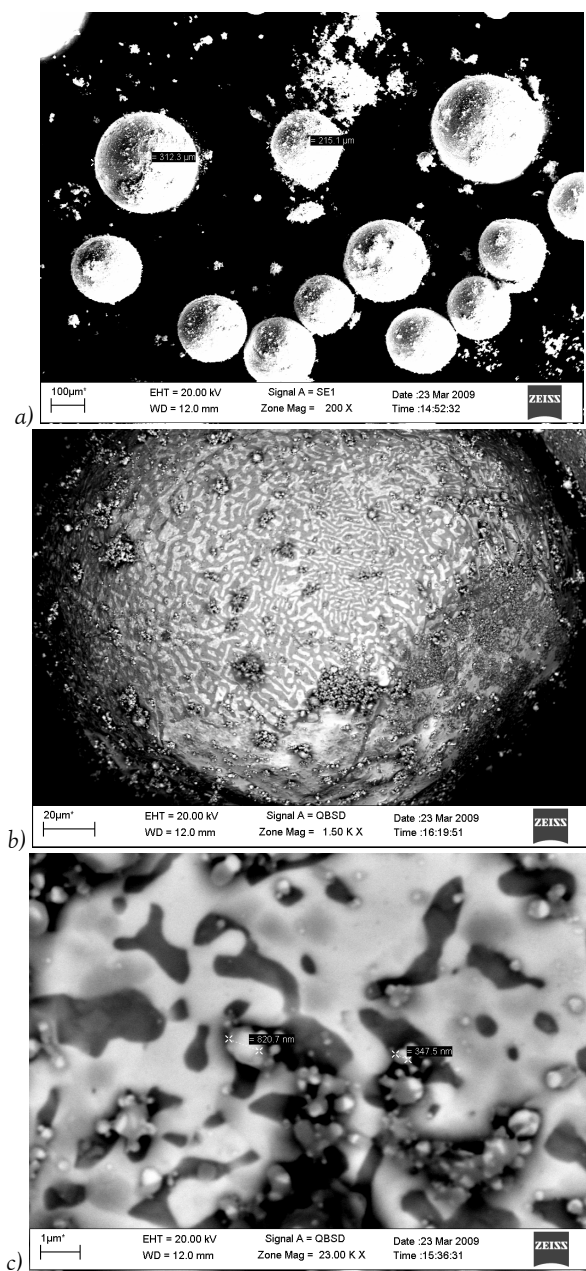


Fig. 50 Micrografie SEM del campione $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ dopo trattamento termico a 400°C a) palline e polvere; b) ingrandimento di una delle palline; c) ingrandimento della polvere.

4.2-2 Sintesi in microemulsione

Allo scopo di controllare la morfologia, la dimensione e la polidispersività delle particelle sintetizzate, la lega Sn-Bi è stata successivamente preparata in microemulsione, sfruttando le micelle inverse come nanoreattori: tale metodo consiste nel miscelare due o più microemulsioni contenenti i reagenti della reazione, che sfruttando il processo della percolazione, daranno per precipitazione il prodotto finale desiderato dentro le micelle (figura 51) [34].

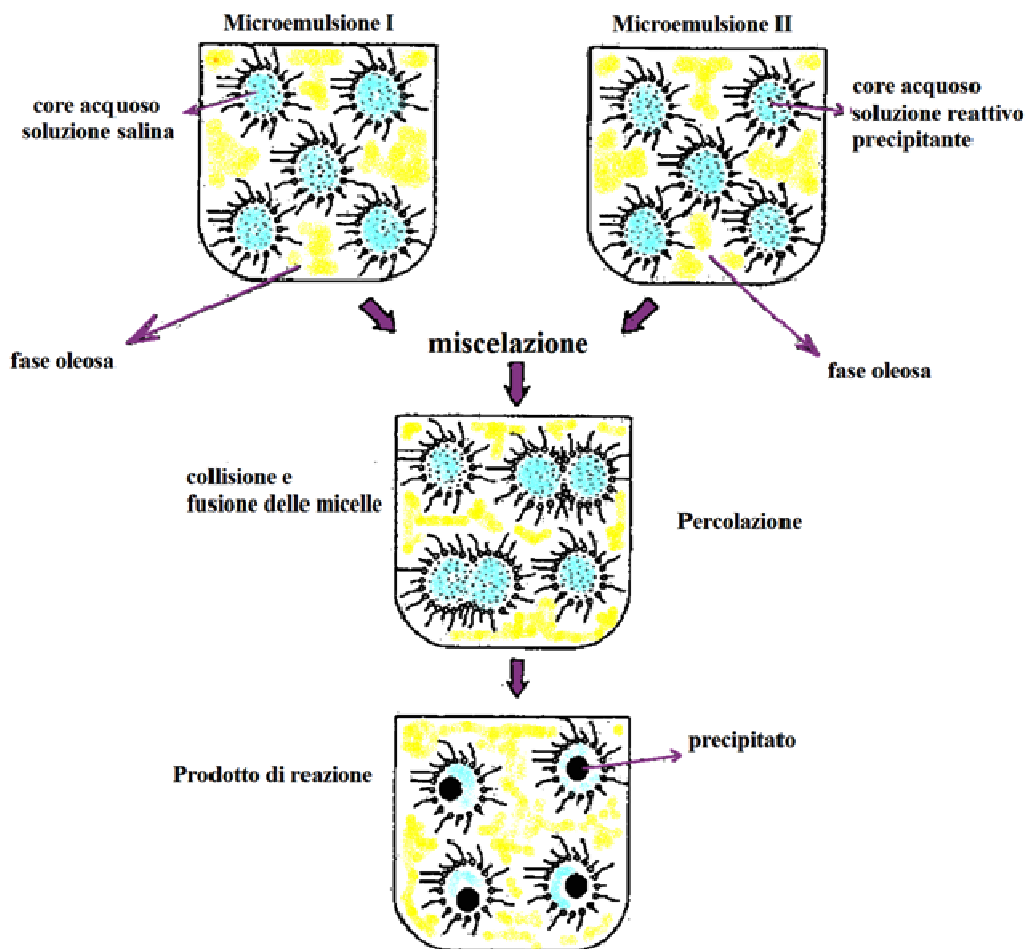


Fig. 51 Meccanismo proposto per la sintesi di prodotti attraverso la tecnica delle microemulsioni.

In letteratura uno dei sistemi trifasici maggiormente studiati ed utilizzati per le sintesi in microemulsione è il sistema H₂O/AOT/Isottano ove l'acqua rappresenta la fase polare, l'AOT è il tensioattivo anionico mentre l'isottano è la fase apolare (Tabella 8). Le ragioni di questa scelta, inoltre, sono legate alla capacità dell'AOT di originare micelle inverse per un ampio range di composizione tra i tre componenti, e alla possibilità di ottenere una microemulsione senza l'ausilio di cotensioattivi che sono invece necessari per assicurare la stabilità termodinamica nella maggior parte delle microemulsioni.

Sostanza	Casa produttrice	Purezza
di(2-etilesil) solfosuccinato di sodio C ₂₀ H ₃₇ NaO ₇ S (AOT)	Fluka	Puro ≥ 96% p/p, H ₂ O ≤ 2%
Isottano (CH ₃) ₂ CHCH ₂ C(CH ₃) ₃	Fluka	Purissimo, p.a. ≥ 99.5% p/p ACS, d ₄ ²⁰ = 0.692

Tabella 8 Reagenti utilizzati per la preparazione delle microemulsioni.

La facilità con cui l'AOT origina le micelle inverse è strettamente legata alla sua struttura chimica, infatti, la porzione superiore della molecola contenente i gruppi polari (testa) è caratterizzata da un ingombro sterico inferiore rispetto alle due code alifatiche idrofobiche. Tale ingombro determina un valore del parametro di impacchettamento superiore all'unità, pertanto tale tensioattivo tende a formare preferenzialmente micelle inverse, e nel processo di formazione delle micelle la testa idrofila tende a disporsi verso l'interno lasciando le due code rivolte verso l'esterno.

Le micelle inverse "acqua in olio" possono, così, essere sfruttate come nanoreattori ove il volume del core acquoso controlla la dimensione

delle particelle di precipitato che si formano all'interno delle micelle stesse. Per la scelta delle concentrazioni dei tre componenti è necessario prendere in esame il diagramma di fase ternario (figura 52).

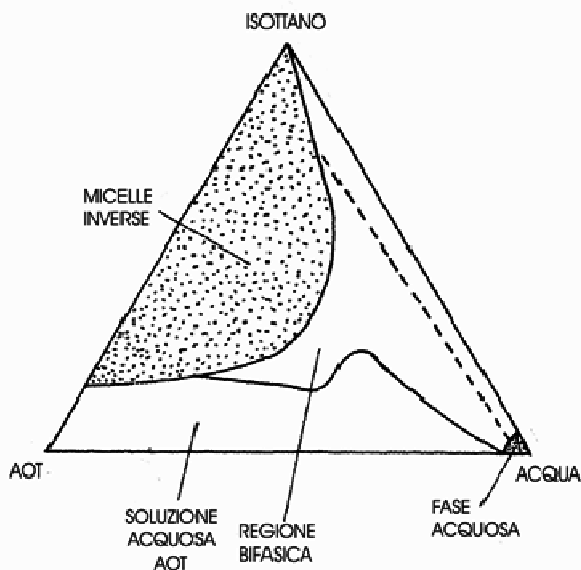


Fig.52 Diagramma di fase ternario del sistema Acqua/AOT/Isottano

Per le nostre sintesi sono stati presi in esame i lavori di Nomura e Nikolenko, il primo riguardante il controllo della forma e della dimensione delle particelle nella sintesi di BaCrO_4 e il secondo per gli aggregati di cianine. [35, 44]

Nell'ipotesi di voler preparare particelle di dimensione pari a circa 5 nm, è stato utilizzato un parametro $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ pari a 10, ricavando dalla letteratura le seguenti concentrazioni molari: $[\text{AOT}] = 0.078\text{M}$ quindi $[\text{H}_2\text{O}] = 0.78\text{M}$ e $[\text{isottano}]/[\text{H}_2\text{O}] = 0.4490\text{M} / 0.78\text{M} = 0.5756$.

Sulla base di questi dati sono, quindi, state ricavate le quantità relative dei tre componenti (soluzione acquosa, isottano e AOT) necessarie per la preparazione della microemulsione:

- 14.04% p/p H_2O ;

- 34.67 % p/p AOT;
- 51.29% p/p Isottano.

Tali concentrazioni permettono di ottenere un punto nel diagramma di fase che cade proprio al centro della regione delle micelle inverse.

Per la sintesi della miscela eutettica $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ sono state preparate due microemulsioni, la prima recante la soluzione acquosa dei sali e la seconda recante, invece, quella del KBH_4 .

	Sali	H_2O	AOT	Isottano
Microemulsione 1	0.32155g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0.3390g BiCl_3 in 10 ml	10ml	12.35g	26.39ml
Microemulsione 2	0.6744g KBH_4 in 12.5 ml	12.5ml	30.87g	65.98ml

Tabella 9 Quantità dei reagenti coinvolte nella sintesi in microemulsione.

Dopo aver solubilizzato lo $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con qualche goccia di HCl , la soluzione è stata aggiunta a quella del BiCl_3 precedentemente solubilizzato in poca H_2O e poi portato a volume in un matraccio da 10 ml; 5 ml di questa soluzione sono stati sgocciolati in un palloncino contenente la miscela isottano e AOT, posta in agitazione al fine di ottenere la microemulsione 1.

Il KBH_4 è stato trasferito all'interno del pallone a 4 colli e solubilizzato nei 12.5 ml di H_2O ; a questo è stato aggiunto l'isottano ed infine il tensioattivo, solubilizzato per azione della pala meccanica fino ad ottenere la microemulsione 2.

La prima microemulsione è stata quindi aggiunta, goccia a goccia, alla seconda sotto forte agitazione meccanica e ha portato alla formazione di

una sospensione di colore nero uniforme (figura 53) che alcune ore dopo è stata filtrata nell'imbuto filtrante di fig. 40 per pressione d'azoto. Le acque madri si presentano ancora leggermente colorate di nero.

Il prodotto ottenuto è stato quindi lavato varie volte prima con una soluzione idroalcolica (50/50 H₂O/ Etanolo) e poi con solo etanolo. Tutte le operazioni sono state svolte sotto continuo flusso di azoto. La polvere è stata infine essiccata, passivata e caratterizzata attraverso l'analisi XRD, TEM e DSC.



Fig. 53 Sospensione nera ottenuta nella sintesi della lega Sn₅₇Bi₄₃ in micremulsione.

Sono stati ottenuti pochi mg di una polvere impalpabile di color nero, con una resa del 35% circa. Dallo spettro XRD (figura 54) è emerso che la polvere è costituita da particelle del solo bismuto metallico avente dimensioni medie intorno ai 18nm.

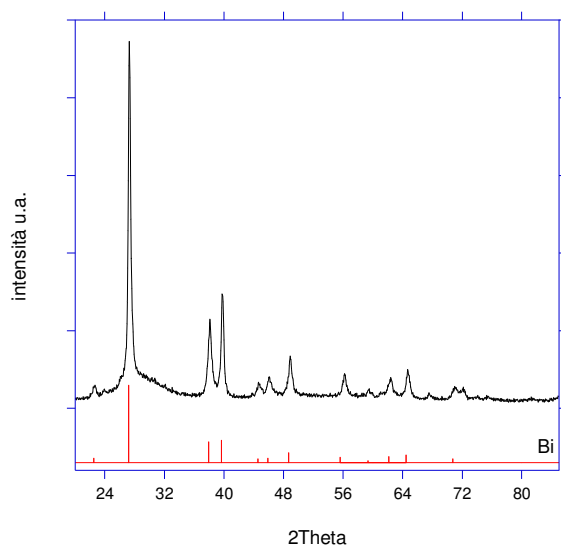
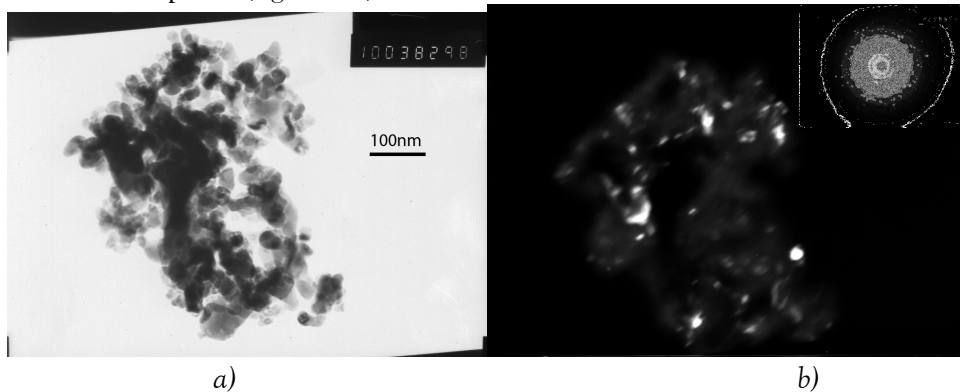


Fig. 54 Spettro XRD del campione ottenuto attraverso la sintesi in microemulsione, in basso è riportata la card del bismuto metallico ricavata dalla banca dati PDF.

Le micrografie TEM sono in accordo con i dati diffraattometrici, mostrano, infatti, l'ottenimento di particelle di dimensione nanometrica che si agglomerano in seguito al processo di essicazione cui il campione viene sottoposto (figura 55).



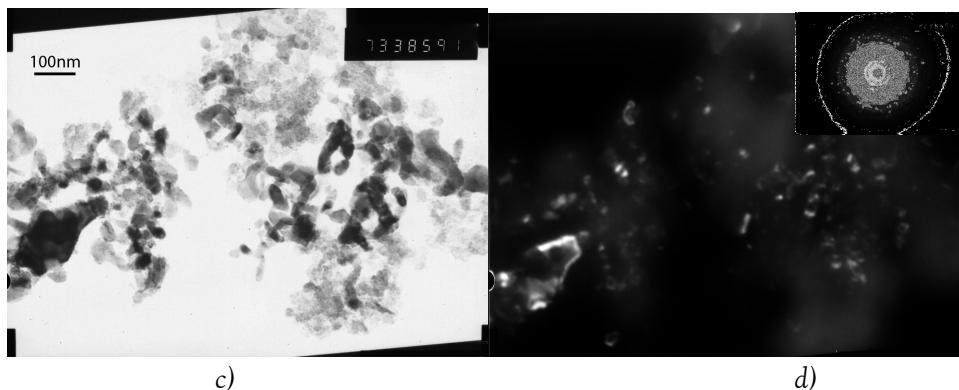


Fig. 55 Micrografie TEM del campione ottenuto dalla sintesi in microemulsione: a) bright field a 100KX; b) dark field a 100KX con in alto a destra il corrispondente pattern di diffrazione; c) bright field a 73KX; d) dark field a 73KX con in alto a destra il corrispondente pattern di diffrazione.

Nel termogramma è presente un picco poco intenso a 249°C legato alla fusione del bismuto metallico (figura 56): la riduzione della temperatura di fusione rispetto a quella teorica, pari a 271°C, è probabilmente dovuta alla ridotta dimensione delle particelle sintetizzate, riscontrabile anche nell'allargamento del picco.

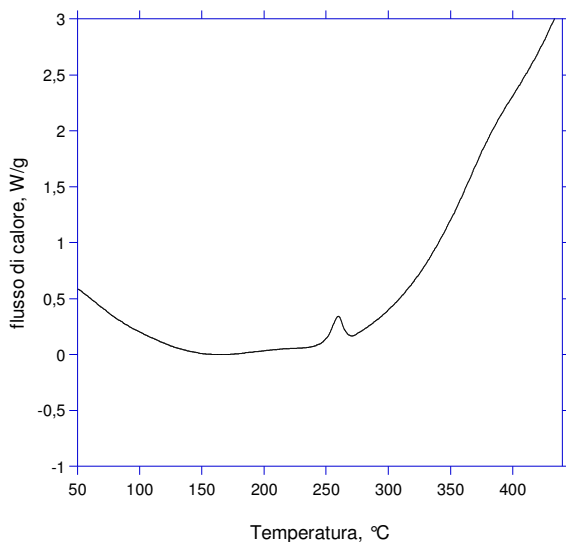


Fig. 56 Termogramma DSC del campione ottenuto dalla sintesi in microemulsione, trattato termicamente da 20 a 450°C, rate 10°Cmin⁻¹, in atmosfera di argon.

Nello spettro XRD del campione dopo trattamento termico nel DSC a 450°C si può notare un inizio di ossidazione del bismuto a Bi_2O_3 (figura 57).

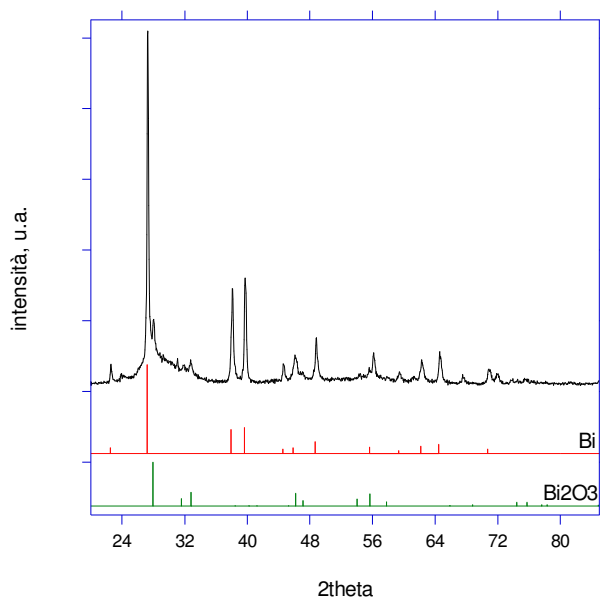
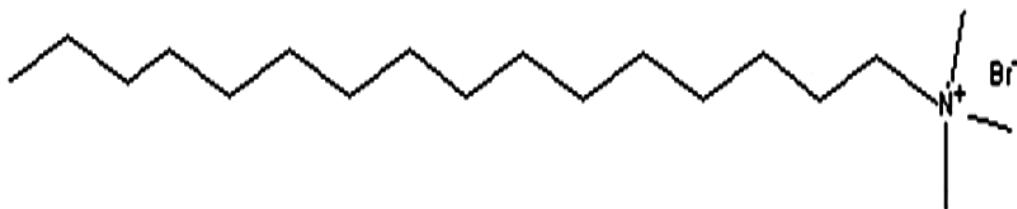


Fig. 57 Spettro XRD del campione ottenuto dalla sintesi in microemulsione e trattato termicamente a 450°C in atmosfera inerte, in basso sono riportate le card relative al bismuto metallico e al suo ossido, ricavate dalla banca dati PDF.

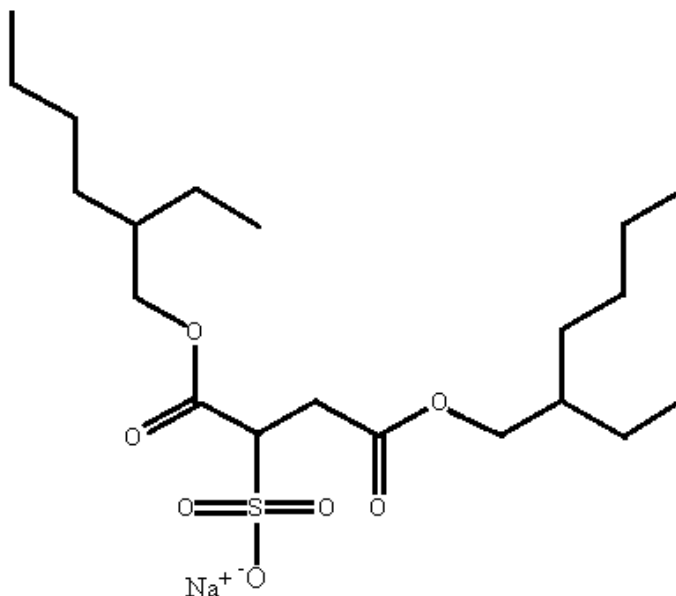
4.2-3 Sintesi in presenza di tensioattivi

Vista la caratteristica dei tensioattivi di circondare il precipitato ottenuto e contenerne le dimensioni, per il presente lavoro di tesi si è stabilito di utilizzare come tensioattivi il CTAB e l'AOT, basandoci sugli studi effettuati da H. Yan et al.[45] per l'AOT, e Z. Khan et al. [46] per il CTAB:

✎ esadeciltrimetilammonio bromuro (CTAB)



✎ di(2-etilesil) solfosuccinato di sodio o Aerosol OT (AOT)



Yan et al. hanno studiato l'influenza dell'AOT sulle dimensioni delle particelle di Fe_3O_4 in varie reazioni di riduzione, utilizzando diverse concentrazioni di tensioattivo. In questo esperimenti l'AOT forma delle micelle sulla superficie delle particelle dopo la nucleazione, bloccandone l'accrescimento. La capacità delle micelle di arrestare la crescita diventa maggiore con l'aumento della quantità di tensioattivo, la dimensione media delle particelle decresce, e assicura che la loro dispersione sia omogenea.

L'influenza del CTAB, invece, è stata studiata da Khan et al. in una sintesi che interessa la riduzione dell' Ag^+ .

Nel presente lavoro di tesi sono effettuate 7 sintesi di cui 5 utilizzando come tensioattivo l'AOT e 2 il CTAB e nello svolgimento nelle sintesi abbiamo variato:

- le concentrazioni del tensioattivo, dei sali e del riducente;
- le modalità di aggiunta del tensioattivo (con i sali o con il riducente).

La metodica di reazione è la stessa della reazione in soluzione acquosa, varia solo per la presenza del tensioattivo, solubilizzato nella soluzione dei sali o in quella del KBH_4 .

Per evitare che dell' O_2 ostacoli la riduzione di Sn^{2+} e Bi^{3+} , anche in questo caso le soluzioni dei sali e del riducente, sono state preparate, con H_2O bidistillata e disareata di fresco sotto flusso di N_2 .

La sintesi procede, sotto agitazione e flusso di azoto, mediante rapido sgocciolamento della soluzione salina nel pallone contenente la soluzione del KBH_4 .

La filtrazione avviene in ambiente inerte per pressione di azoto in reattore di vetro contenente un filtro (g_2) a vetro (figura 40). I successivi lavaggi si effettuano prima con H_2O e poi con acetone: i volumi di solvente utilizzati per i lavaggi variano da sintesi a sintesi a causa della presenza del tensioattivo che in alcuni casi è stato difficile da eliminare. Infine si procede con l'essiccazione, la passivazione e le diverse tecniche di caratterizzazione.

Nella seguente tabella sono riassunte le concentrazioni utilizzate nelle sintesi della lega $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ in presenza dei tensioattivi:

Acronimo utilizzato	$[\text{SALI}]$	$[\text{KBH}_4]$	$[\text{AOT}]$
<i>AOT 1</i>	0.25M	1M	0.5M (in KBH_4)
<i>AOT 2</i>	0.25M	1M	1M (in KBH_4)
<i>AOT 3</i>	0.25M	1M	0.5M (nei sali)
<i>AOT 4</i>	0.5M	2M	1M (in KBH_4)
<i>AOT 5</i>	0.25M	1M	0.5M (in KBH_4)
			$[\text{CTAB}]$
<i>CTAB 1</i>	0.25M	1M	0.025M (in KBH_4)
<i>CTAB 2</i>	0.025M	0.1M	0.02M (in KBH_4)

Tabella 10. Riassunto dei parametri relativi alle sintesi della lega $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ in presenza dei tensioattivi CTAB o AOT.

Vengono di seguito riportate le diverse sintesi, sottolineando le differenze che le contraddistinguono.

Sintesi AOT I

La prima sintesi è stata effettuata con l'AOT in 250 ml di una soluzione acquosa 0.1M di KBH_4 . Ad essa è lentamente sgocciolata una soluzione acquosa-acida 0.25M di SnCl_2 e BiCl_3 . Questi ultimi sono nel rapporto stechiometrico previsto dalla composizione eutettica. Non è possibile portare a completa solubilizzazione l'AOT e dopo 1 ora di agitazione, è presente, ancora, del tensioattivo solido residuo.

All'aggiunta dei sali si sviluppa una schiuma densa. Il prodotto ottenuto è stato filtrato, lavato, essiccato, passivato ed, infine, caratterizzato.

Lo spettro XRD mostra che il campione è costituito da una miscela intima di stagno e bismuto metallici. Le dimensioni medie delle particelle, calcolate con l'equazione di Scherrer, sono pari a circa 65nm per il bismuto e 97nm per lo stagno (figura 58).

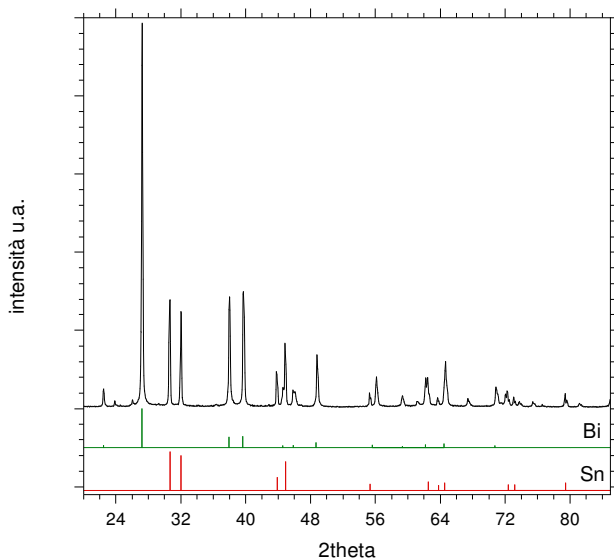
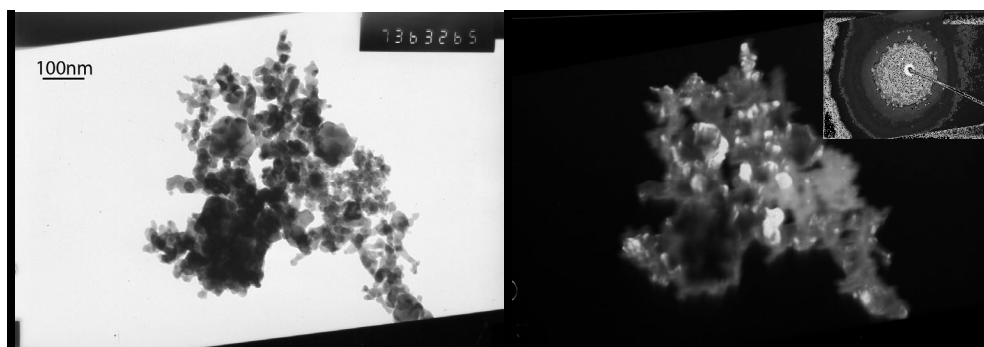


Fig. 58 Spettro XRD del campione AOT I. In basso sono riportate le card del bismuto e dello stagno, ricavate dalla banca dati PDF.

Le micrografie TEM eseguite in modalità bright field mostrano agglomerati di particelle di piccole dimensioni, al di sotto di 40nm, mentre il relativo dark field evidenzia i cristalliti della miscela eutettica stagno-bismuto, in accordo con il pattern di diffrazione elettronica (SAED) riportato in alto a destra (figura 59).



a)

b)

Fig. 59 Micrografie del campione AOT I a 73 KX: a) brigh field; b) dark field , in alto a destra è riportato il corrispondente pattern di diffrazione.

Nel termogramma DSC relativo al campione I da 20 a 450°C, a 10°Cmin⁻¹, in atmosfera inerte, è presente un intenso picco endotermico a 135°C, corrispondente alla temperatura di fusione della miscela eutettica; si osserva, inoltre, un picco esotermico a circa 250°C (figura 60).

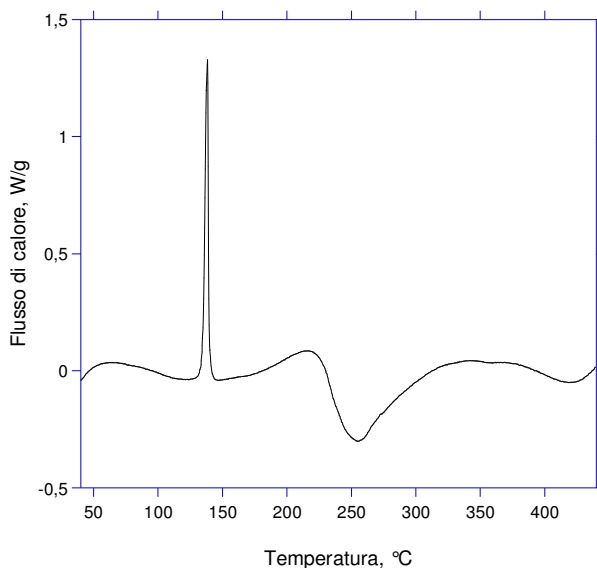


Fig. 60 Termogramma del campione AOT I.

Lo spettro XRD del campione AOT I, trattato termicamente a 450°C, mostra la presenza sia dei picchi relativi allo stagno e al bismuto metallico, sia i deboli ma significativi picchi della cassiterite, in conseguenza della parziale ossidazione dello stagno, in accordo con il picco esotermico presente nel termogramma DSC a circa 250°C (figura 61).

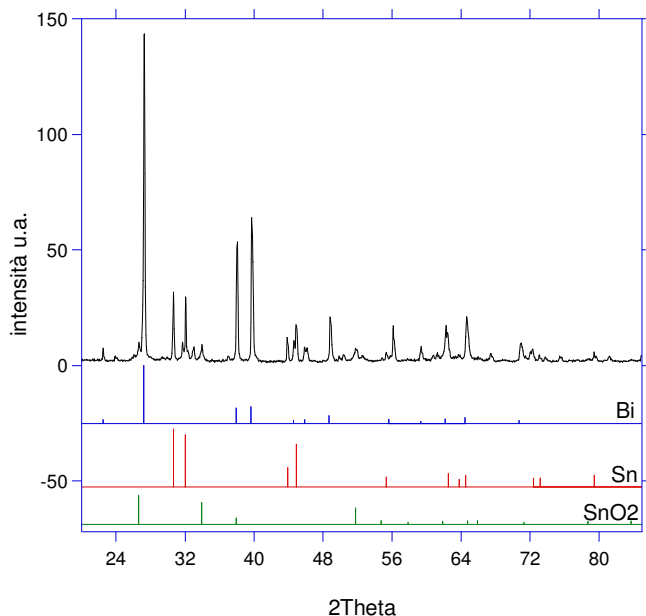


Fig.61 Spettro XRD del campione AOT I dopo trattamento termico fino a 450°C in atmosfera controllata di N₂; in basso sono riportate le relative al bismuto, allo stagno e alla cassiterite, ricavate dalla banca dati PDF.

Sintesi AOT II

Rispetto alla sintesi precedente è stata raddoppiata la concentrazione di AOT il quale è stato disciolto a caldo in H₂O. Si procede, quindi, come nella sintesi in soluzione acquosa.

Lo spettro XRD del campione AOT II mostra che è costituito da una miscela intima di stagno e bismuto. Le dimensioni medie del bismuto sono di circa 93nm e quelle dello stagno di circa 140nm (figura 62).

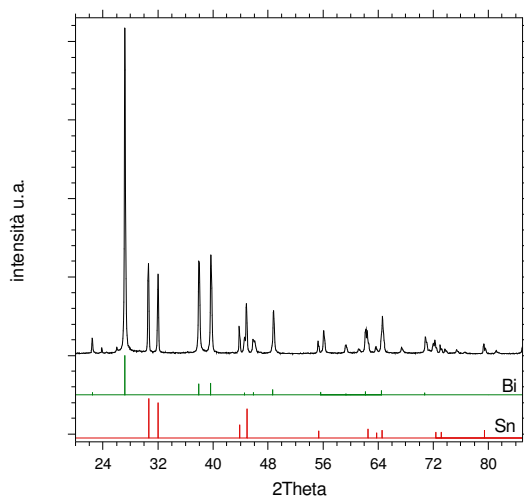


Fig.62 Spettro XRD del campione AOT II, con indicate la card dello stagno e del bismuto ricavate dalla banca dati PDF.

Nel termogramma DSC è presente un primo picco endotermico a 135°C relativo alla fusione dell'eutettico, un secondo picco esotermico intorno ai 220°C dovuto ai processi di ossidazione dei metalli ed un terzo picco endotermico, alla temperatura di 271°C, corrispondente al punto di fusione del bismuto (figura 63).

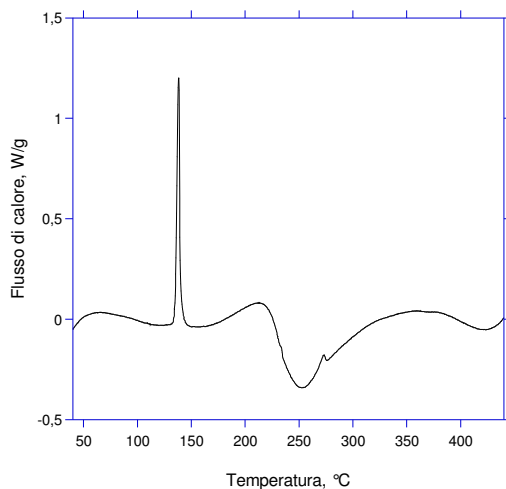


Fig.63 Termogramma del campione AOT II ,realizzato da 20 a 450°C, 10°Cmin⁻¹, in atmosfera controllata di Argon.

Nello spettro XRD dopo trattamento termico in DSC compaiono, oltre al bismuto e allo stagno metallici, compaiono anche intensi picchi dovuti alla romarchite (SnO), all'ossido di bismuto Bi_2O_3 e ad un ossido misto di stagno e bismuto ($\text{Bi}_{64}\text{SnO}_{98}$) (figura 64).

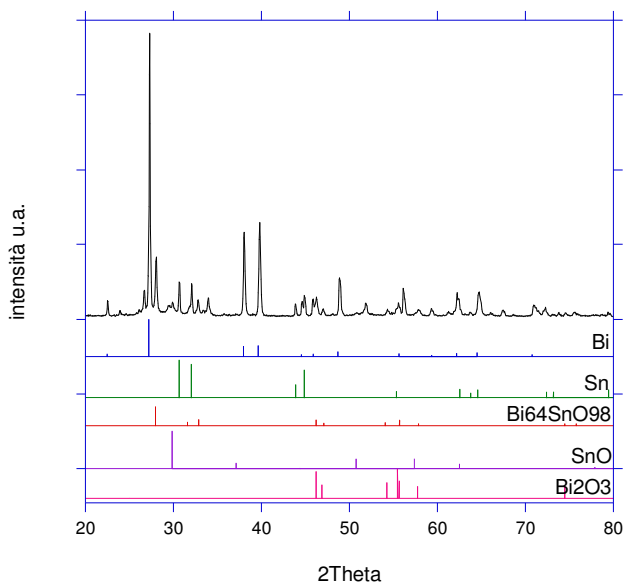


Fig.64 Spettro XRD del campione AOT II dopo trattamento termico a 450°C. In basso sono riportate le card del bismuto, dello stagno, dell'ossido misto, della romarchite e dell'ossido di bismuto. Le card sono ricavate dalla banca dati PDF.

L'analisi TEM del campione AOT II ha evidenziato la presenza di agglomerati di particelle per lo più sferiche e disperse abbastanza omogeneamente e di piccole dimensioni, inferiori ai 40nm (figura 65).

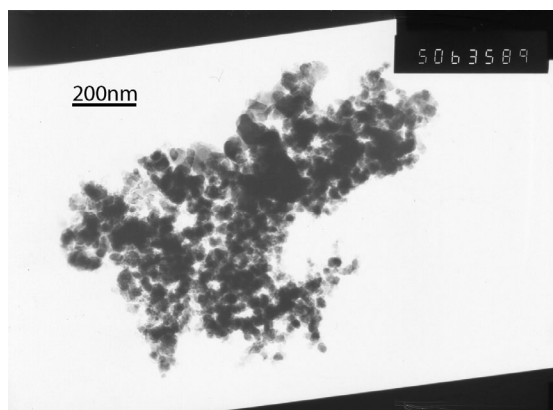


Fig.65 Micrografia TEM in campo chiaro del campione AOT II eseguita a 50KX.

Sintesi AOT III

In questa terza sintesi, le concentrazioni e le quantità sono identiche all'AOT I, ma la solubilizzazione dell'AOT avviene a caldo insieme alla soluzione acida di SnCl_2 : si ottiene così una soluzione un po' opalescente, ma senza residuo.

Il tutto viene aggiunto nel matraccio dove in precedenza è stata preparata la soluzione acida di BiCl_3 e si porta a volume fino a 100 ml: la soluzione è leggermente opalescente e incolore.

La soluzione "AOT+sali" viene trasferita nell'imbuto sgocciatore, l'aggiunta dei sali al riducente sotto agitazione, porta all'immediata formazione di un prodotto nero con la formazione di poca schiuma.

Il prodotto ottenuto è stato filtrato nell'imbuto filtrante per pressione d'azoto, lavato, essiccato, passivato e caratterizzato.

L'analisi XRD del campione AOT III rileva, anche in questo caso, la presenza dello stagno e del bismuto metallici. Il bismuto ha dimensioni medie di 89nm e lo stagno di 140nm (figura 66).

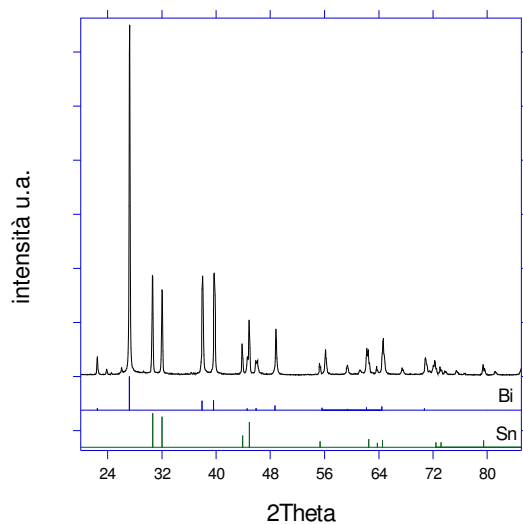
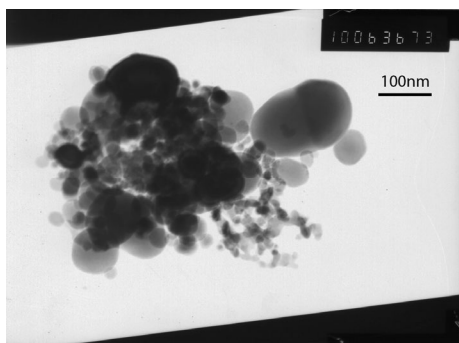
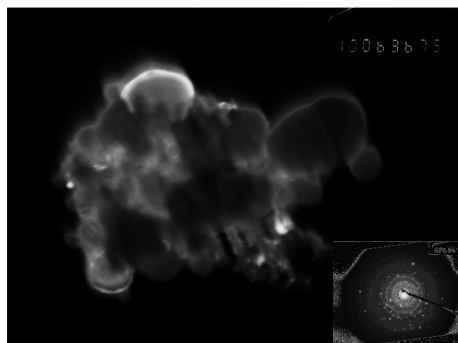


Fig.66 Spettro XRD del campione AOT III; in basso sono riportate le card del bismuto e dello stagno metallici ricavate dalla banca dati PDF.

Le micrografie TEM mostrano la presenza di particelle sferiche e aciculari, le prime aventi dimensioni comprese tra i 20 e i 200 nm (fig.67a,b), le seconde intorno ai 50nm (fig.67c,d).



a)



b)

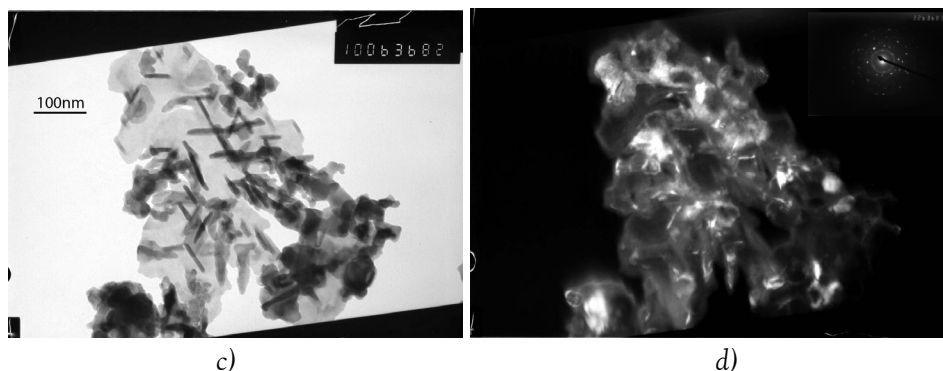


Fig.67 Micrografie TEM del campione AOT III: a) bright field a 100nm e b) corrispondente dark field e pattern di diffrazione; c) bright field a 100nm e d) corrispondente dark field e pattern di diffrazione.

Nel termogramma DSC si denota la presenza di un intenso picco endotermico a 135°C, dovuto alla fusione dell'eutettico seguito da un debole ed allargato picco esotermico, a circa 200°C, dovuto alla parziale ossidazione dello stagno (figura 68).

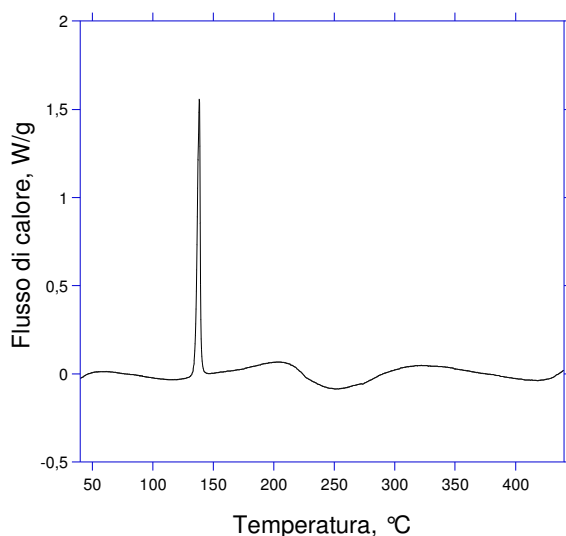


Fig.68 Termogramma DSC del campione AOT III, eseguito da 20 a 450°C in atmosfera controllata di Argon(rate 10°Cmin⁻¹).

Le fasi presenti nello spettro XRD del campione AOT III dopo trattamento termico in DSC, rivelano la presenza, oltre ai due metalli, della cassiterite e della romarchite (figura 69).

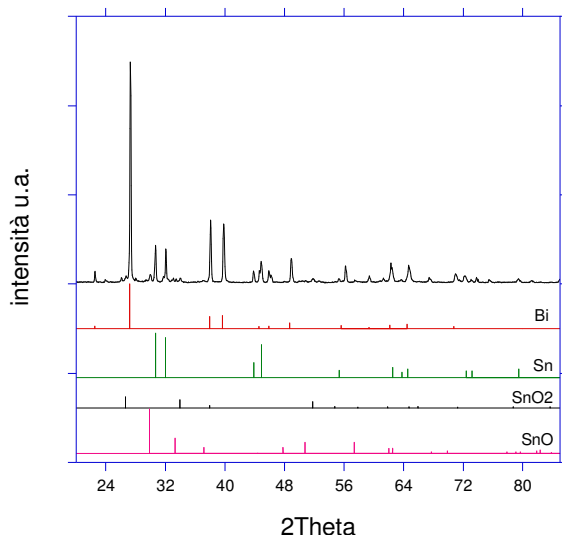


Fig.69 Spettro XRD del campione AOT III dopo trattamento termico a 450°C. in basso le card del bismuto, dello stagno, della cassiterite (SnO₂) e della romarchite (SnO), ricavate dalla banca dati PDF.

Sintesi AOT IV

In questo caso si sono raddoppiate le concentrazioni di tutte le specie presenti: AOT 1M, sali 0.5M e riducente 2M.

L'AOT viene disciolto in un becker a temperatura ambiente sotto agitazione, si ottiene una dispersione bianca lattiginosa che viene trasferita nel matraccio da 250 ml al quale si aggiunge la soluzione contenente il KBH₄.

Durante la filtrazione si sviluppa una grande quantità di idrogeno, che mantiene in sospensione il prodotto, il quale viene successivamente lavato, essiccato e passivato.

Anche nella quarta sintesi, lo spettro XRD mostra la presenza dei due metalli (figura 70): le dimensioni medie del bismuto sono di circa 89 nm, mentre per lo stagno di circa 139 nm, calcolate con l'equazione di Scherrer .

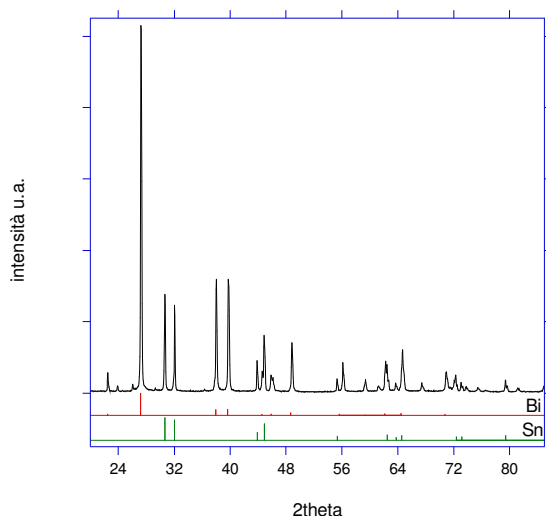


Fig.70 Spettro XRD del campione AOT IV, sono mostrate in basso le card del bismuto e dello stagno, ricavate dalla banca dati PDF.

L'analisi termica mostra un picco endotermico significativo a 135°C relativo alla fusione della miscela eutettica (figura 71) e un debole alone esotermico, relativo alla parziale ossidazione dello stagno.

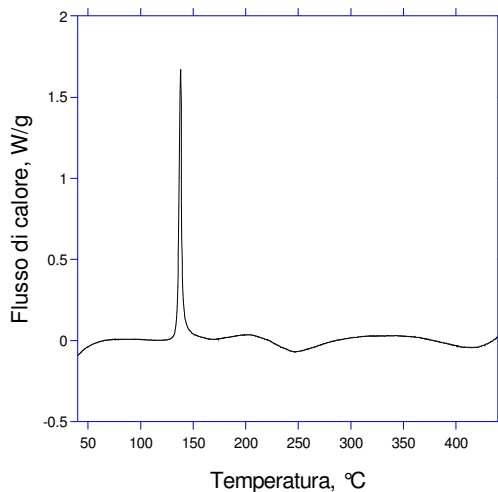


Fig.71 Termogramma DSC del campione AOT IV, realizzato in atmosfera controllata di Argon da 20 a 450°C, rate 10°Cmin⁻¹.

Dopo trattamento termico in DSC, si osserva nello spettro XRD (figura 72) l'ossidazione di una parte dello stagno, come già osservato nelle precedenti sintesi.

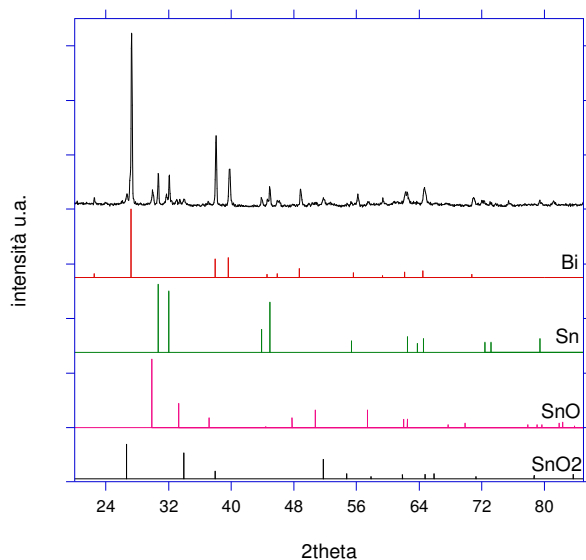


Fig.72 Spettro XRD del campione AOT IV realizzato dopo trattamento termico a 450°C. In basso le card del bismuto, dello stagno, della romarchite (SnO) e della cassiterite (SnO₂), ricavate dalla banca dati PDF.

L'analisi TEM mette in evidenza che il campione AOT IV è abbastanza omogeneo, essendo formato da particelle uniformemente sferiche di dimensioni inferiori ai 50nm (figura 73).

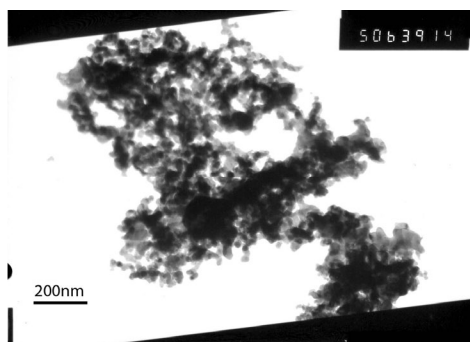


Fig.73 Micrografia TEM in campo chiaro del campione AOT IV eseguita a 50KX.

Sintesi AOT V

Per evitare la formazione di grumi di AOT non disciolto, si verifica la solubilità a zero gradi, pari a 0.6 g/100 ml. In base a tali dati si procede come nella sintesi uno.

Dall'analisi XRD è emerso che il campione è costituito da una miscela intima di stagno e bismuto metallici (figura 74).

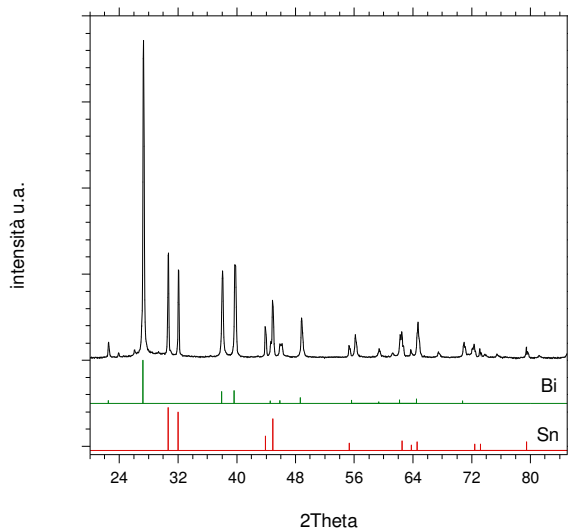
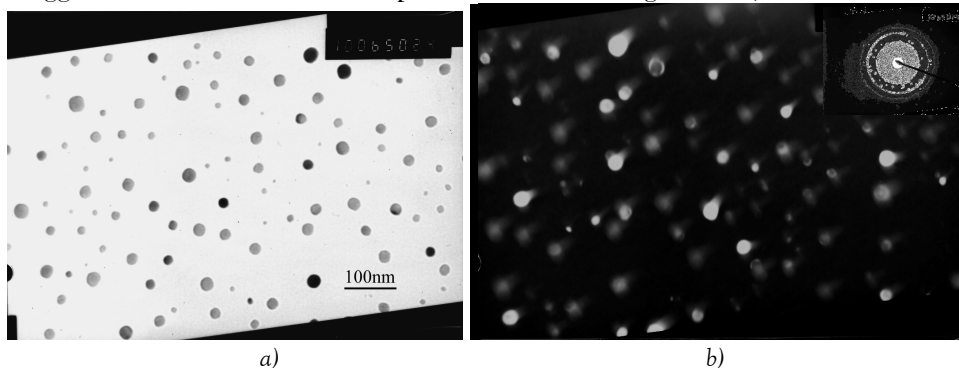


Fig.74 Spettro XRD del campione V, in basso sono riportate le card del bismuto e dello stagno, ricavate dalla banca dati PDF.

Le micrografie TEM mostrano la morfologia del campione, costituito sia da particelle di dimensioni di circa 50nm (figura 75a,b) sia da agglomerati di dimensioni superiori ai 100nm (figura 75c,d).



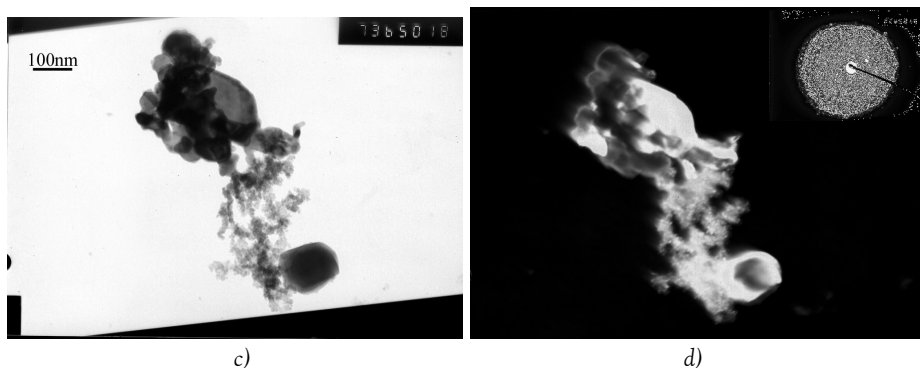


Fig.75 Micrografie TEM, a) bright field campione AOT V a 100KX; b) dark field campione AOT V a 100KX, in alto a destra è riportato il corrispondente pattern di diffrazione; c) bright field campione AOT V a 73KX; d) dark field campione AOT V a 73KX, in alto a destra è riportato il corrispondente pattern di diffrazione.

Il termogramma DSC mostra la presenza di tre picchi, il primo, endotermico, a 132°C è riferito alla fusione dell'eutettico, il secondo, esotermico, a circa 235°C dovuto all'ossidazione dei metalli e l'ultimo, sempre endotermico, a 260°C relativo alla fusione del bismuto (figura 76).

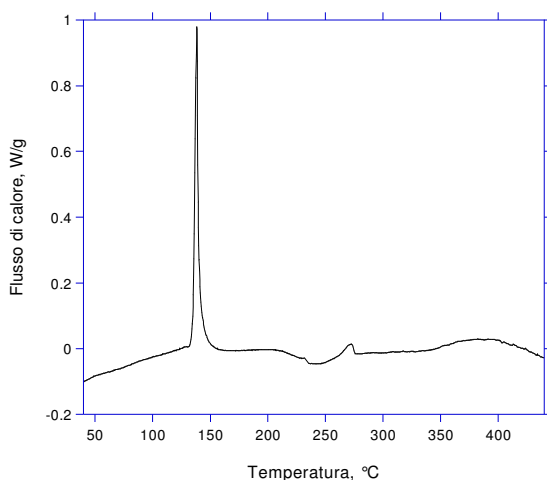


Fig.76 Termogramma DSC del campione AOT V in atmosfera controllata di Argon, da 20 a 450°C, rate 10°Cmin⁻¹.

Il grafico XRD, dopo trattamento termico, mostra la presenza dei picchi di fasi ottenute per ossidazione del campione AOT V: a causa dell'ossidazione di entrambi i metalli, ritroviamo la romarchite, la cassiterite, l'ossido misto ($\text{Bi}_{64}\text{SnO}_{98}$), la bismoclite (BiOCl) e l'ossi idrossicloruro di bismuto ($(\text{BiO})_2\text{OHCl}$) (figura 77).

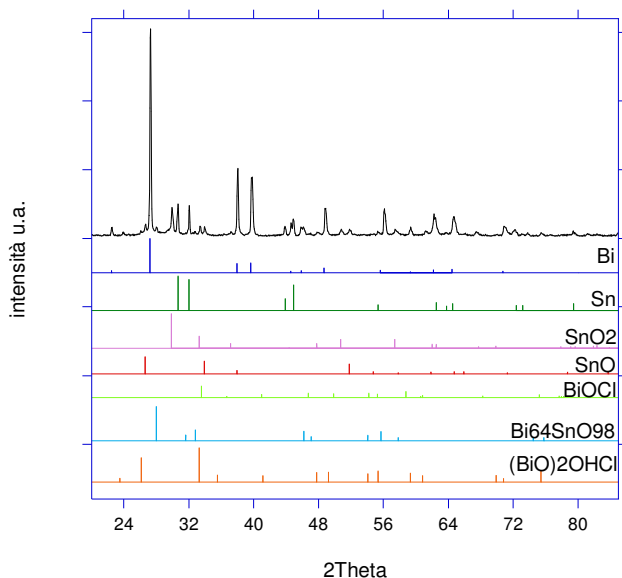


Fig.77 Spettro XRD effettuato dopo trattamento termico del campione AOT V. In basso le card del bismuto, dello stagno, della cassiterite (SnO_2), della romarchite (SnO), della bismoclite (BiOCl), dell'ossido misto ($\text{Bi}_{64}\text{SnO}_{98}$) e dell'ossi-idrossi cloruro di bismuto ($(\text{BiO})_2\text{OHCl}$); tutte ricavate dalla banca dati PDF.

Sintesi CTAB I

Come descritto da Khan et. al. [45], la concentrazione del CTAB deve essere uguale a quella dei sali, ovvero secondo le sintesi effettuate, pari a 0.25M. Tale quantità, però, ha comportato la formazione di una grande quantità di schiuma durante l'aggiunta della soluzione dei sali a quella del KBH_4 .

Quindi, per ovviare a questo inconveniente, la concentrazione del tensioattivo è stata portata ad un decimo, ossia 0.025M. La schiuma si forma anche in questo caso ma è possibile tenerla sotto controllo (figura 78).



Fig. 78 Formazione di schiuma durante la sintesi della miscela $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ in presenza di CTAB.

Il prodotto si presenta come una sabbia formata da piccoli granelli neri non agglomerati e il suo spettro XRD evidenzia la presenza dei due metalli, lo stagno e il bismuto. Le dimensioni medie dello stagno sono di circa 78nm, per quanto riguarda il bismuto, invece, sono di 57nm (sempre calcolate con l'equazione di Scherrer) (figura 79).

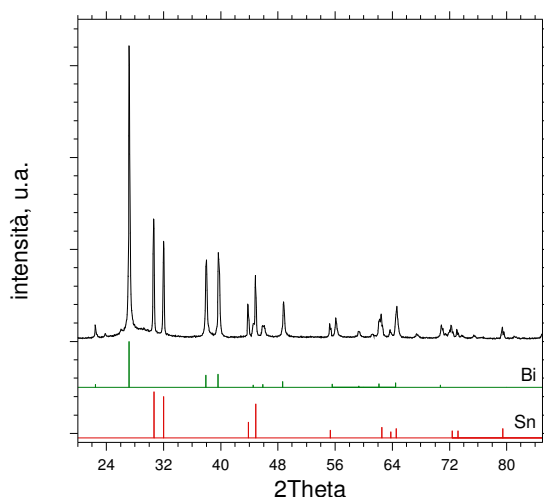


Fig.79 Spettro XRD del campione CTAB I, in basso le card del bismuto e dello stagno, ricavate dalla banca dati PDF.

Le micrografie TEM in campo chiaro mostrano un campione abbastanza polidisperso, costituito da agglomerati di particelle di piccole dimensioni, intorno ai 40nm (figura 80a), particelle sferiche isolate di circa 30nm (figura 80c), particelle aciculari e particelle non isolate con dimensioni maggiori di 50nm (figura 80d). Le immagini Dark field confermano la presenza di cristalliti di varie dimensioni e forme; i pattern di diffrazione sono ricchi di spot molto luminosi, a causa della presenza di particelle molto grosse (figura 80b).

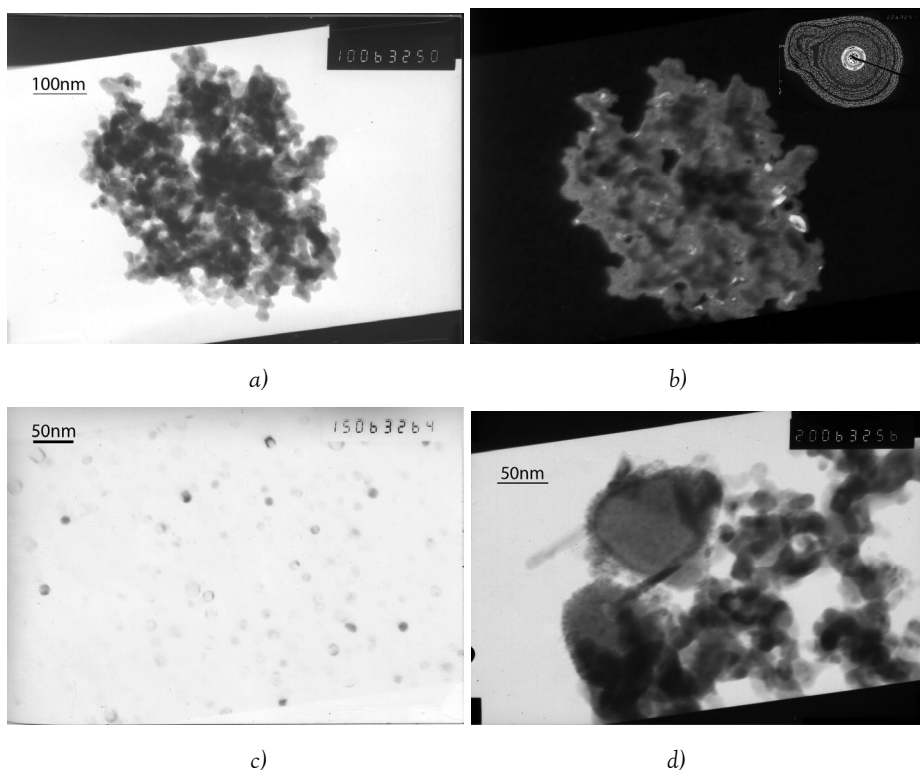


Fig.80 Micrografie TEM del campione CTAB I a) bright field a 100KX; b) dark field a 100KX, in alto a destra è riportato il corrispondente pattern di diffrazione; c) bright field a 150KX; d) bright field a 200KX.

L'analisi termica, effettuata anche in questo caso tra 20 e 450°C, con velocità di 10°Cmin⁻¹, mostra la presenza di tre picchi:

- uno endotermico a 135°C relativo alla fusione della miscela eutettica;
- uno esotermico a circa 200°C relativo ai processi di ossidazione dei metalli;
- un secondo endotermico di debole intensità a 266°C dovuto alla fusione del bismuto ancora presente (figura 81).

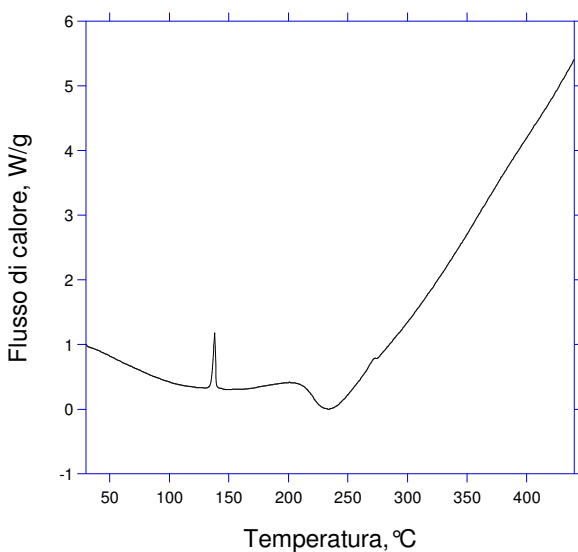


Fig.81 Termogramma DSC del campione CTAB I , svolto in atmosfera controllata di Argon.

La successiva analisi XRD effettuata sul campione trattato termicamente svela la presenza di stagno, bismuto, ossido di bismuto (Bi_2O_3), romarchite (SnO) e l'ossido misto di stagno e bismuto (figura 82).

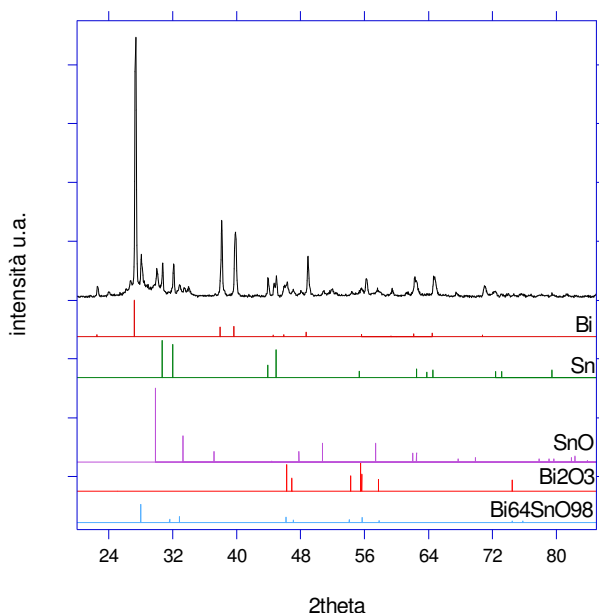


Fig.82 Spettro XRD ottenuto dopo trattamento termico del campione I. Sono riportate le card del bismuto, dello stagno, della romarchite (SnO), dell'ossido di bismuto e dell'ossido misto ($\text{Bi}_{64}\text{SnO}_{98}$), ricavate dalla banca dati PDF.

Sintesi CTAB II

Nonostante la formazione di schiuma risulti un inconveniente fastidioso nella preparazione della lega, si è deciso di continuare nella sperimentazione, migliorando i parametri di sintesi.

La seconda sintesi è stata, quindi, effettuata, riducendo a un decimo le concentrazioni delle specie presenti:

- 0.025M per i sali;
- 0.1M per il KBH_4 ;
- 0.02M per il CTAB.

Anche in questo caso lo sviluppo di schiuma crea problemi nella riuscita della sintesi.



Fig.83 Campione CTAB II.

Il campione della seconda sintesi, una polvere grigio fumo (figura 83), è stato sottoposto a diffrazione di raggi X e lo spettro evidenzia la presenza di due fasi: il bismuto e la bismoclite (BiOCl). Le dimensioni delle particelle di bismuto ottenute sono di circa 63nm (figura 84).

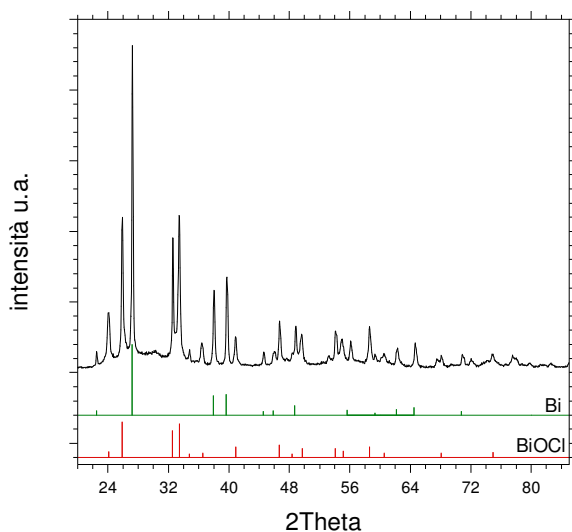


Fig.84 Spettro XRD del campione CTAB II: le card mostrate in basso appartengono al bismuto e alla bismoclite (BiOCl), ricavate dalla banca dati PDF.

L'analisi TEM mostra la disomogeneità del campione: si notano grossi cristalli (Figura 85a, b), e cristalli aciculari (figura 85c, d) di lunghezza superiore ai 100nm .

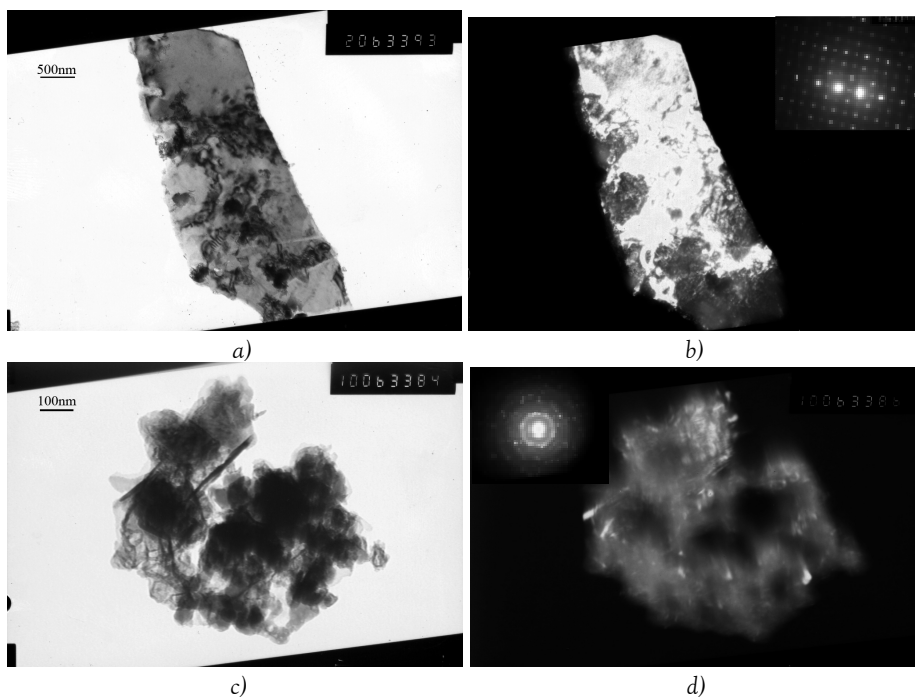


Fig.85 Micrografie TEM del campione CTAB II: a) bright field a 20KX; b) dark field a 20 KX, in alto a destra il corrispondente pattern di diffrazione; c) bright field a 100KX; d) dark field a 100KX, in alto a sinistra il corrispondente pattern di diffrazione.

Nel termogramma DSC è presente un unico picco endotermico a 271°C, dovuto alla fusione del bismuto, e uno esotermico dovuto all'ossidazione dei metalli a circa 300°C (figura 86).

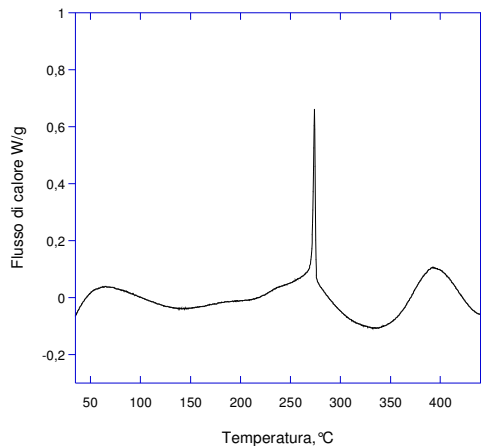


Fig.86 Termogramma DSC del campione CTAB II , effettuato da 20 a 450°C, in atmosfera d'Argon e rate 10°Cmin⁻¹.

Lo spettro XRD del campione sottoposto ad analisi termica mostra la presenza della bismoclite (BiOCl), del bismuto, della cassiterite (SnO₂) e della romarchite (SnO) (figura 87).

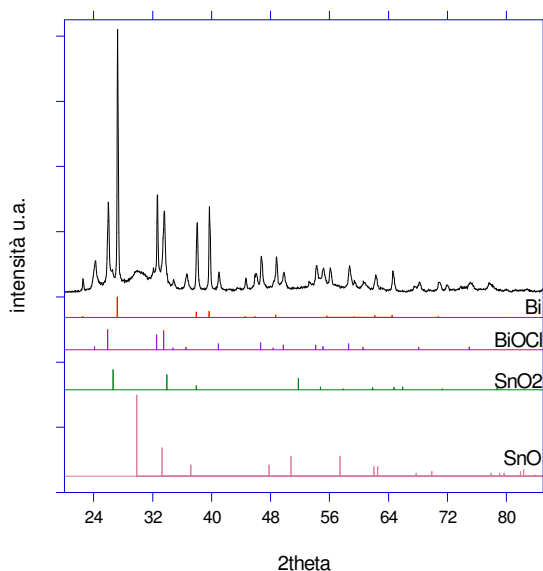


Fig.87 Spettro XRD del campione CTAB II ottenuto dopo trattamento termico a 450°C, le card in basso si riferiscono al bismuto, alla bismoclite (BiOCl), alla cassiterite (SnO₂) e alla romarchite (SnO), ricavate dalla banca dati PDF.

4.3 Sintesi in soluzione di leghe $\text{Co}_x\text{Bi}_{100-x}$ ($x=10; 15$)

La richiesta di leghe ad alto punto di fusione per alcune applicazioni, ha spostato il nostro interesse verso la lega Co-Bi che presenta un eutettico, di composizione atomica 2% per il bismuto e 98% per il cobalto, che fonde a 1345°C , come si può vedere dal diagramma di fase (figura 88).

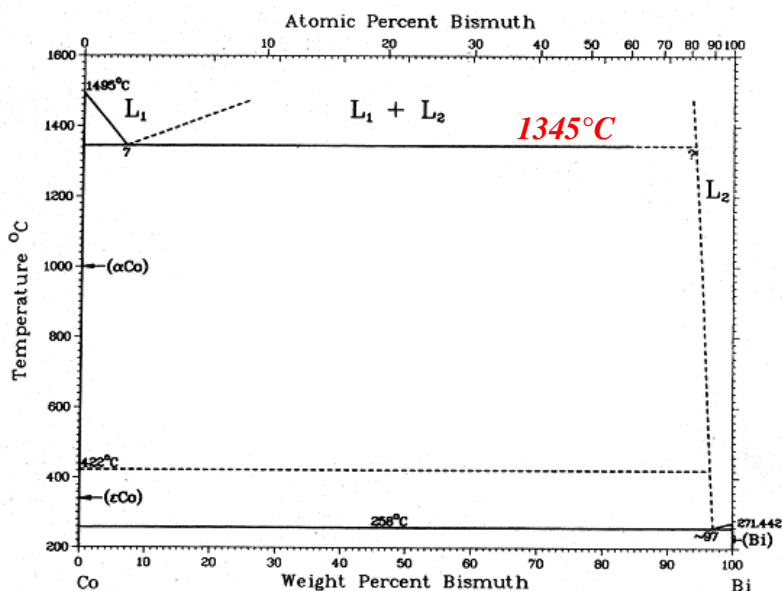
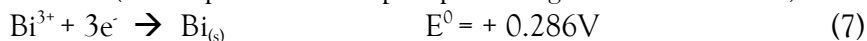


Fig.88 Diagramma di fase Co-Bi.

Per questioni di praticità l'attività di ricerca è iniziata con lo studio della regione ad alto contenuto di bismuto al fine di ottenere miscele a basso punto di fusione, ed in particolare la prima sintesi ha puntato all'ottenimento della miscela $\text{Co}_{10}\text{Bi}_{90}$ avente una temperatura di fusione di 258°C .

In letteratura sono riportate diverse equazioni chimiche relative alla riduzione del cobalto allo stato metallico per azione del KBH_4 poiché anche in questo caso il meccanismo di reazione è piuttosto complesso e ancora non del tutto chiarito.

La riduzione degli ioni Bi^{3+} e Co^{2+} è in accordo con potenziali standard di riduzione (vedi equazioni 1 e 2 per quanto riguarda il boridruro) :

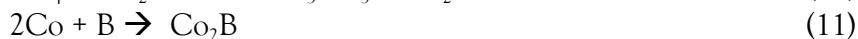
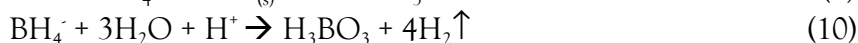
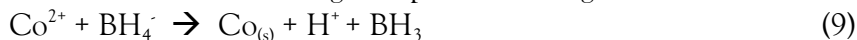


Nel lavoro di Lu e Dreisinger la riduzione del cobalto e la sua stechiometria sono studiate attraverso l'aggiunta del NaBH_4 in step successivi e con un range di temperatura tra 5 e 35°C e quello del pH compreso tra 2 e 7.5: è stato dimostrato come l'efficienza della riduzione diminuisca all'aumentare della temperatura e aumenti al passaggio del pH da 2 a 6.

È stato, inoltre, evidenziato come la presenza di ioni Zn^{2+} inibisca la riduzione del Co^{2+} a causa della formazione di complessi Zn-boridruro.

Nella riduzione di metalli nobili come oro e argento, il prodotto della reazione sono sempre i metalli puri, ciò non succede con gli altri ioni che oltre a ridursi allo stato metallico formano composti con il boro, come borati e boruri.

Nella riduzione del cobalto vengono ipotizzate le seguenti reazioni:



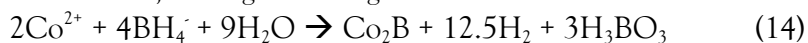
L'aggiunta di NaOH neutralizza gli idrogenioni rilasciati dalla reazione tra ioni cobalto e boridruro (equazione 9) aumentando l'efficienza della reazione stessa: tali idrogenioni promuovono, infatti, l'idrolisi del BH_4^- ad acido borico (equazione 10).

Secondo la cinetica di reazione, la 9 avviene più velocemente della 10, per questo il cobalto può essere ridotto allo stato metallico.

L'aumento di temperatura ha un effetto negativo sull'efficienza della riduzione, perché aumenta la velocità della reazione di idrolisi a discapito di quella di riduzione, che si riduce drasticamente.

Il precipitato ottenuto deve essere lavato con acqua distillata e poi con abbondante acetone, è stato infatti dimostrato come la presenza dell'acqua incida fortemente nella formazione di Co_2B (equazione 11).

E' stato ipotizzato in letteratura [42, 43] che, nella preparazione di polveri metalliche amorfe in soluzione acquosa, ed in particolare nella riduzione del cobalto, avvengono le seguenti reazioni:



Si ottiene una polvere piroforica che deve essere conservata in atmosfera inerte o passivata, al fine di renderla più stabile all'esposizione all'aria.

La metodica di reazione è quella utilizzata per la sintesi della lega eutettica $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$, ovvero l'aggiunta veloce della soluzione acquosa acida dei cloruri di bismuto e cobalto, alla soluzione acquosa del KBH_4 , in ambiente inerte per N_2 (figura 89 e tabella 11) [42, 43].

Sulla polvere ottenuta, dopo filtrazione, lavaggio ed essiccazione, sono state eseguite le analisi strutturali, morfologiche e termiche attraverso l'analisi XRD, TEM e DSC.

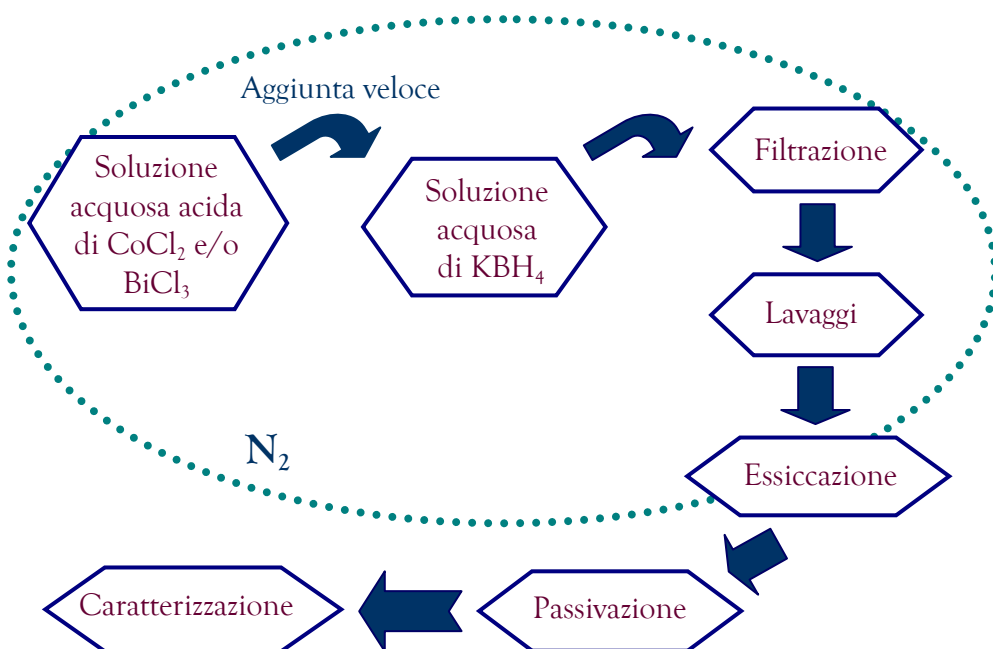


Fig.89 Schema relativo alla sintesi della lega CoBi.

Sostanza	Casa produttrice	Purezza
Acido Cloridrico, HCl	Riedel de Haen	37 % p/p, purissimo p.a. Reag. ACS, Reag. ISO
Potassio boroidruo, KBH_4	Aldrich	98+% p/p
Bismuto (III) cloruro, $BiCl_3$	Fluka	Puro p.a. $\geq 97.0\%$ p/p
Cobalto (II) cloruro esaidrato, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Carlo Erba	Titolo minimo 99% p/p

Tabella 11 Reagenti utilizzati nella sintesi della lega CoBi.

4.3-1 Sintesi della lega $Co_{10}Bi_{90}$

↪ Sintesi I

Per la preparazione di questa lega sono state utilizzate le stesse concentrazioni delle soluzioni dei sali e del boridruo della sintesi della miscela $Sn_{57}Bi_{43}$, [42] rispettivamente:

- * 100ml di una soluzione 0.25M dei Sali;
- * 250ml della soluzione 1M dell'agente riducente.

Per preparare la soluzione dei sali è stata considerata la concentrazione percentuale atomica, per cui su 0.025 moli totali, il 10% deve essere di Co^{2+} e il 90% di Bi^{3+} cui corrispondono:

- * 0.0225 moli di Bi^{3+} pari a 7.0952g di $BiCl_3$;
- * 0.0025 moli di Co^{2+} pari a 0.5948g di $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

Per la soluzione dell'agente riducente sono necessarie 0.250 moli che corrispondono a 13.4875g di KBH_4 .

Il BiCl_3 è stato solubilizzato a freddo nel matraccio da 100ml con H_2O lievemente acidificata con HCl 37%; a solubilizzazione avvenuta è stato aggiunto il sale di cobalto ed il tutto è stato portato, quindi, a volume con H_2O . La soluzione ottenuta è rosa, limpida e trasparente e presenta un $\text{pH} \leq 1$.



Fig.90 Sintesi della lega $\text{Co}_{10}\text{Bi}_{90}$.

La soluzione dell'agente riducente è stata, invece, preparata disciogliendo 13.4875g di KBH_4 in 250 ml di H_2O .

La soluzione dei sali è stata quindi travasata nell'imbuto gocciolatore, mentre quella del boridruro è stata trasferita nel pallone a 4 colli alloggiato nel bagno di H_2O e ghiaccio.

Con l'aggiunta veloce dei sali si forma immediatamente un precipitato nero che è lasciato sotto agitazione meccanica per circa un'ora (figura 90).

Il precipitato è stato filtrato nell'imbuto filtrante per pressione di azoto e le acque madri sono risultate colorate in rosa, indicando la presenza di Co^{2+} non reagito; il prodotto è stato, quindi, lavato varie volte prima con 250ml di H_2O e infine con 100ml di acetone.

La polvere ottenuta è stata essiccata sotto leggero flusso di azoto per 24 ore dopo le quali è stata effettuata l'operazione di passivazione.

Il prodotto è stata sottoposto ad analisi XRD, TEM e DSC.

La polvere ottenuta è nera con riflessi blu e presenta alcuni granuli di colore chiaro, con una resa di reazione prossima al 100%. Nello spettro XRD sono evidenti i picchi relativi al bismuto metallico, mentre sono solo accennati gli aloni legati alla fase amorfa dei boruri di cobalto (Co_xB_y) (figura 91).

Le dimensioni medie delle particelle di bismuto misurate con l'equazione di Scherrer sono di circa 32nm.

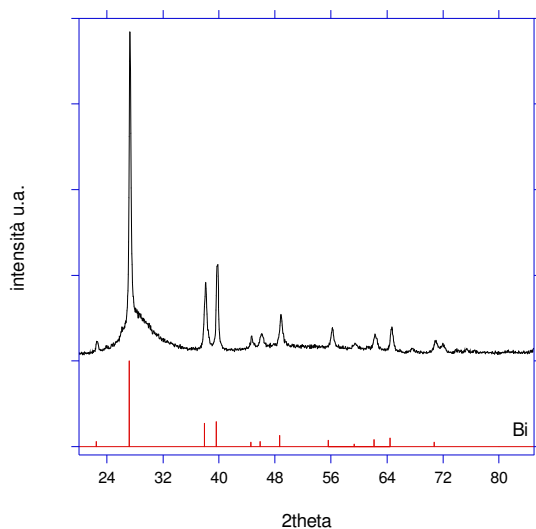


Fig.91 Spettro XRD del campione I, in basso è riportata la card del bismuto metallico ricavata dalla banca dati PDF.

La polvere è stata sottoposta ad analisi DSC da 20 a 500°C, 10°Cmin⁻¹ presenta un intenso picco endotermico a circa 263°C dovuto alla fusione del bismuto (figura 92): la riduzione di circa 8°C rispetto al punto di fusione teorico è legata alla ridotta dimensione delle particelle sintetizzate.

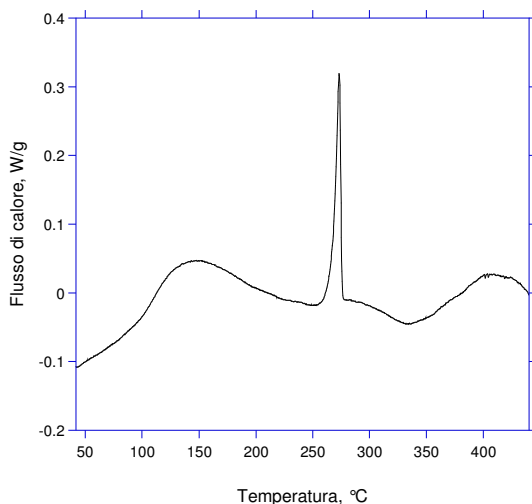


Fig.92 Termogramma DSC del campione I eseguito in atmosfera inerte.

Le immagini BF dell'analisi TEM del campione sospeso in ottano mostrano la presenza di piccole particelle sferiche e uniformi di dimensioni inferiori ai 50nm e la presenza di strutture aciculari di pari dimensioni (figura 93 a e b).

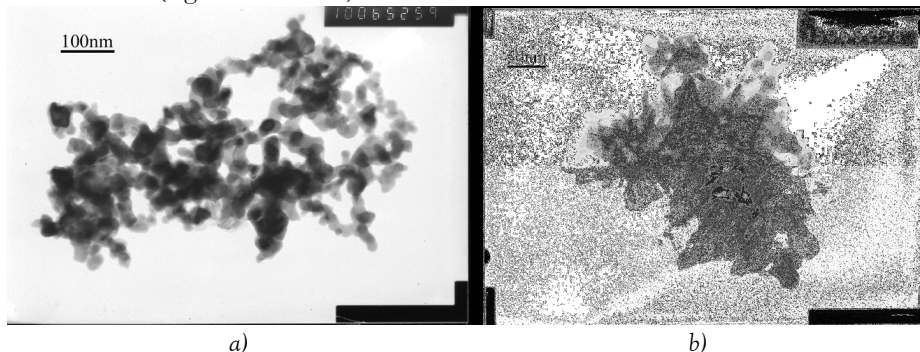


Fig.93 Micrografie TEM in campo chiaro del campione I a) 100KX, b) 150KX.

Nello spettro XRD del campione trattato termicamente (figura 94) si può notare la parziale ossidazione del bismuto ad ossido e a bismutite e la presenza dei picchi del boruro di cobalto (Co_3B), cristallizzato in seguito al trattamento termico.

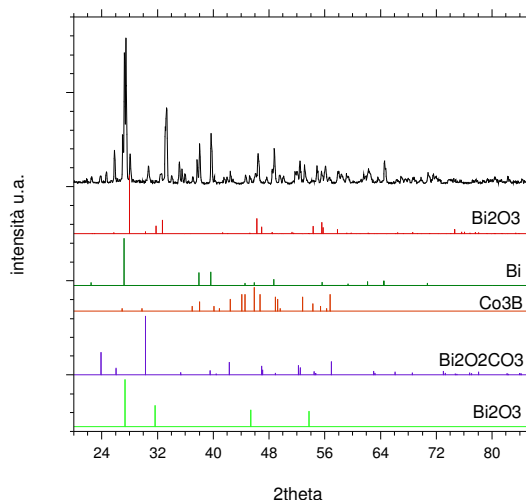


Fig. 94 Spettro XRD del campione I trattato termicamente; in basso sono riportate le card relative ai due ossidi di bismuto (in rosso e in verde), al bismuto metallico, al boruro di cobalto e alla bismutite.

↪ *Sintesi II*

Nella sintesi precedente le acque madri ricavate dalla filtrazione sono risultate colorate in rosa per cui è stato ipotizzato che parte del cobalto fosse rimasto in soluzione; al fine di aumentare l'efficienza della riduzione è stato, quindi, deciso, di raddoppiare la concentrazione del KBH_4 fino a 2M.

Al procedere della reazione si ha un notevole sviluppo di idrogeno nascente e le acque madri risultanti sono limpide ed incolori.

La polvere ottenuta è nero-blu con una resa di reazione superiore al 100%, dovuto alla presenza dei boruri di cobalto non quantificabili (figura 95).



Fig. 95 Campione II.

Sottoposta ad analisi XRD, la polvere si presenta formata da bismuto metallico e nel background si notano 2 aloni relativi alle fasi amorfe dei boruri di cobalto (figura 96).

Le dimensioni medie delle particelle di bismuto misurate con l'equazione di Scherrer sono di circa 19 nm.

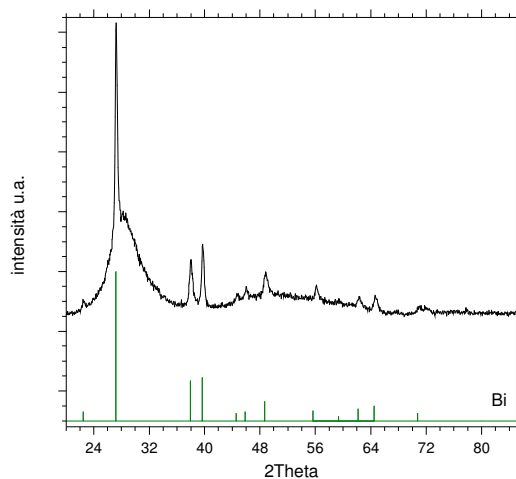


Fig.96 Spettro XRD del campione II, in basso è riportata la card del bismuto metallico ricavata dalla banca dati PDF.

Le micrografie TEM hanno evidenziato sia la presenza di particelle sferiche e uniformi di dimensioni inferiori ai 50nm (fig. 97a) e sia di particelle aciculari di pari dimensioni (fig. 97b). I pattern di diffrazione di entrambe le strutture mostrano anelli poco definiti.

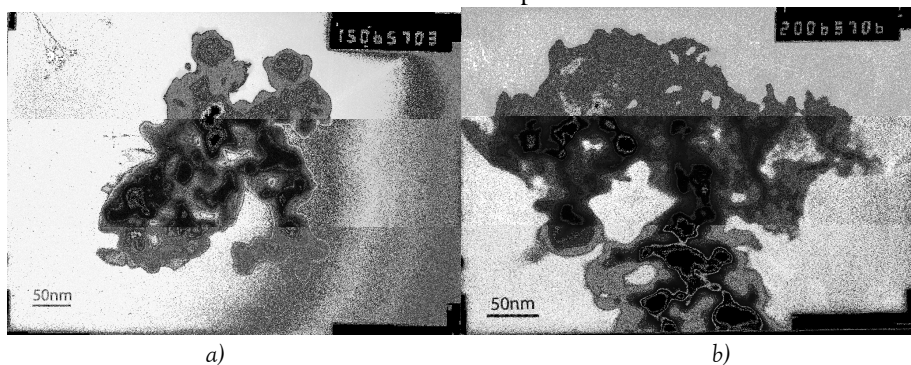


Fig. 97 Micrografie TEM del campione II a) Bright field a 150KX, b) bright field a 200KX.

Il termogramma DSC si presenta irregolare, con un debole picco endotermico a circa 257°C seguito da un secondo picco, sempre di debole intensità ma esotermico, a circa 455°C (figura 98): il primo è legato alla fusione del bismuto mentre il secondo è probabilmente dovuto al processo di cristallizzazione che interessa i boruri di cobalto.

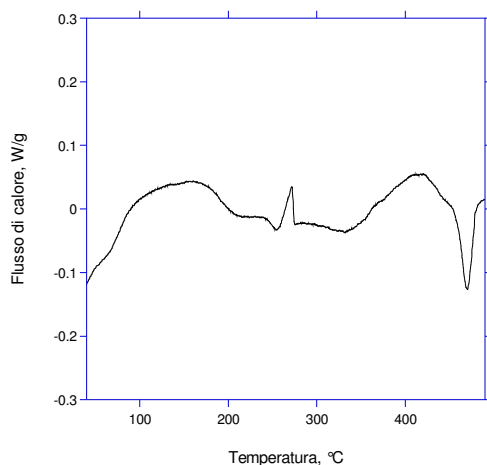


Fig.98 Termogramma DSC del campione II ottenuto da 20 a 500°C, 10°Cmin⁻¹, in atmosfera inerte per argon.

Lo spettro XRD del campione II dopo trattamento termico (figura 99) mostra la cristallizzazione del boruro di cobalto (Co_3B) e la formazione di diversi ossidi e ossi-carbonati di bismuto (Bi_2O_3 , Bismite e Bismoclite).

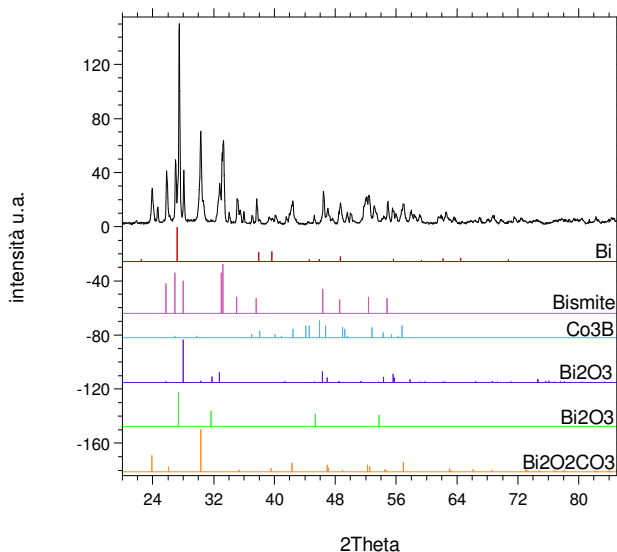


Fig.99 Spettro XRD del campione $\text{Co}_{15}\text{Bi}_{85}$ II dopo trattamento termico a 450°C: in basso sono riportate le card relative, nell'ordine, al bismuto metallico, alla bismite, al boruro di cobalto (Co_3B), alle due forme cristalline del Bi_2O_3 e alla bismoclite.

4.3-2 Sintesi della lega $\text{Co}_{15}\text{Bi}_{85}$

Per preparare la soluzione dei sali 0.25M, sono stati pesati 6.7010g di BiCl_3 e 0.8922g di $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: il BiCl_3 è stato solubilizzato a freddo nel matraccio da 100ml con $\text{H}_2\text{O}_{\text{d.d.}}$ e acidificata con HCl 37%, a questa soluzione è stato aggiunto il sale di cobalto e a solubilizzazione avvenuta, il tutto è stato portato a volume con $\text{H}_2\text{O}_{\text{d.d.}}$. La soluzione ottenuta è rosa, limpida e trasparente, e presenta un $\text{pH} \leq 1$.

La soluzione dell'agente riducente è stata preparata come nella sintesi II descritta in precedenza, pesando 26.9750g di KBH_4 e solubilizzandolo in 250 ml di $\text{H}_2\text{O}_{\text{d.d.}}$.

La soluzione dei sali è stata quindi travasata nell'imbuto gocciolatore, mentre quella del boridruro è stata trasferita nel pallone a 4 colli alloggiato nel bagno di ghiaccio.

Con l'aggiunta veloce dei sali la soluzione si colora immediatamente di grigio con formazione di schiuma, legata allo sviluppo di idrogeno per l'eccesso di KBH_4 ; il tutto è lasciato sotto agitazione meccanica per circa un'ora a velocità 3.

Il precipitato è stato filtrato per pressione di azoto e le acque madri sono risultate limpide e incolori; il prodotto è stato, quindi, lavato varie volte prima con 250ml di $\text{H}_2\text{O}_{\text{d.}}$ e infine con 100ml di acetone.

La polvere ottenuta è stata essiccata sotto leggero flusso di azoto per 24 ore dopo le quali è stata effettuata l'operazione di passivazione.

Il prodotto è stato sottoposto ad analisi XRD, TEM e DSC.

La polvere ottenuta è nera (figura 100) e nel suo spettro XRD sono evidenti i picchi relativi al bismuto metallico e gli aloni legati alla fase amorfa dei boruri di cobalto (figura 101).



Fig. 100 Campione $\text{Co}_{15}\text{Bi}_{85}$.

Le dimensioni medie delle particelle di bismuto, misurate con l'equazione di Scherrer, sono di circa 20 nm.

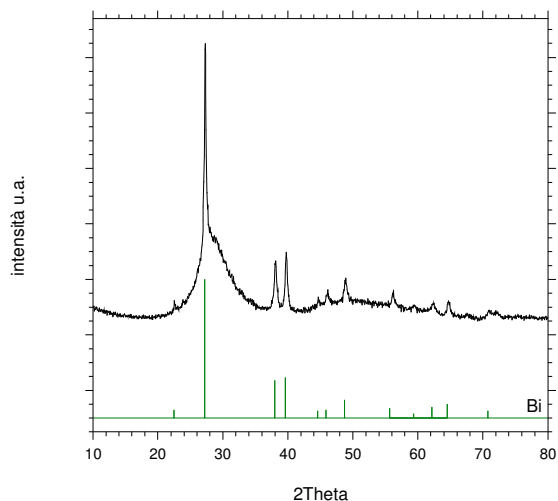


Fig.101 Spettro XRD del campione $\text{Co}_{15}\text{Bi}_{85}$, in basso è riportata la card relativa al bismuto metallico ricavata dalla banca dati PDF.

Le micrografie TEM in campo chiaro mostrano la presenza di piccole particelle sferiche e uniformi di dimensioni inferiori ai 50nm (fig.102a), in accordo con i dati cristallografici, e la presenza di particelle aciculari di pari dimensioni (fig.102b).

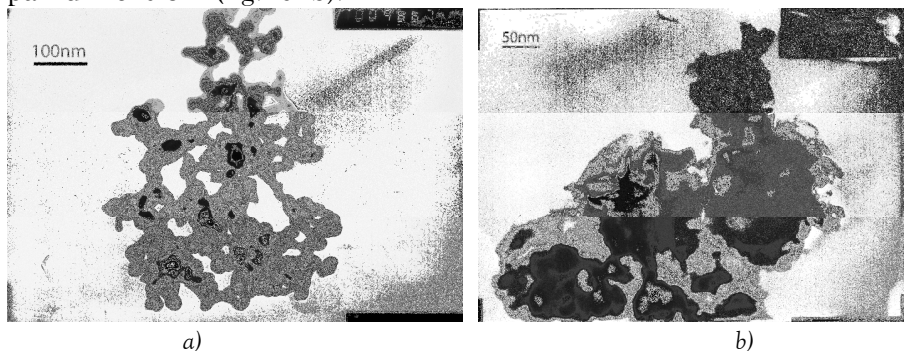


Fig.102 Micrografie Bright Field del campione eseguite a 100KX (a) e a 150KX (b).

La polvere $\text{Co}_{15}\text{Bi}_{85}$ è stata sottoposta ad analisi DSC: nel termogramma, di profilo irregolare, è presente un picco endotermico poco intenso a circa 261°C (figura 103).

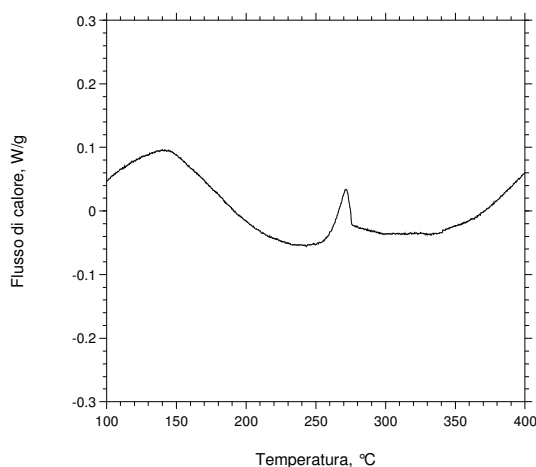


Fig.103 Termogramma DSC del campione $\text{Co}_{15}\text{Bi}_{85}$ eseguito da 20 a 450°C in atmosfera inerte per Ar, con rate 10°C/min.

Lo spettro XRD del campione $\text{Co}_{15}\text{Bi}_{85}$ dopo trattamento termico, mostra la parziale ossidazione del bismuto a ossido (Bi_2O_3), a bismite e a bismutite, nonché i picchi relativi al boruro di cobalto, cristallizzato in seguito al trattamento termico (figura 104).

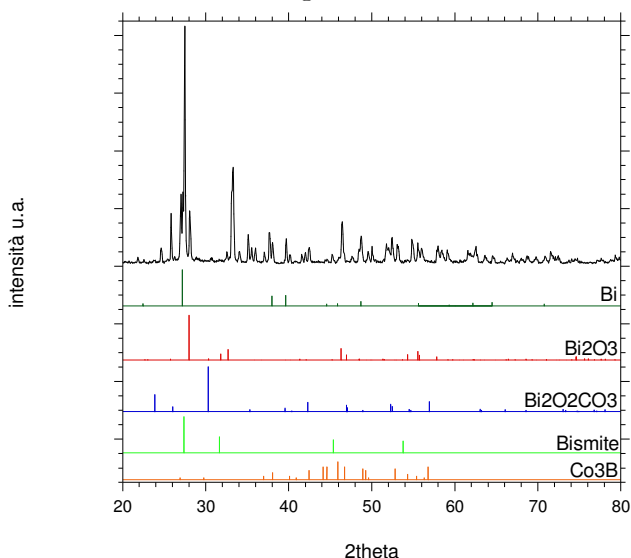


Fig.104 Spettro XRD del campione $\text{Co}_{15}\text{Bi}_{85}$ trattato termicamente a 450°C; in basso sono riportate le card relative al bismuto metallico, al suo ossido, alla bismutite, alla bismite e al boruro di cobalto, ricavate dalla banca dati PDF.

Di particolare interesse risultano le micrografie TEM del campione trattato termicamente, dove si possono notare cristalli di forma squadrata e regolare, di dimensione intorno ai 50 (fig. 105 a, b, c)

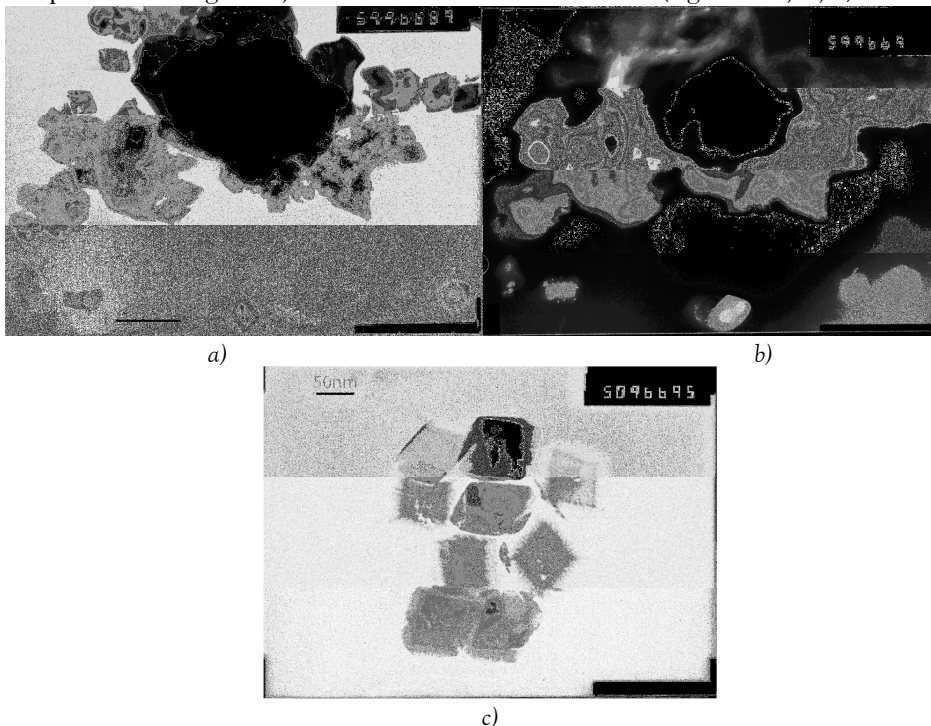


Fig.105 Micrografie TEM del campione $\text{Co}_{15}\text{Bi}_{85}$ trattato termicamente a 450°C in atmosfera inerte, eseguite a 59KX (a e b) e a 50KX (c).

Capitolo V:

Conclusioni

Il lavoro di tesi ha riguardato la sintesi e la caratterizzazione di leghe nanocristalline esenti da piombo, ed in particolare la lega eutettica SnBi e la lega binaria CoBi.

Per quanto riguarda la prima lega, attraverso la riduzione chimica dei cloruri di stagno e bismuto in soluzione acquosa, è stata ottenuta la miscela SnBi di composizione eutettica, con dimensioni medie per il bismuto di circa 80 nm mentre per lo stagno intorno a 140nm. Attraverso il processo della passivazione è stato ottenuto uno strato superficiale di SnO₂ in grado di proteggere il bismuto dall'ossidazione durante il trattamento termico, in accordo con i potenziali standard di ossido-riduzione.

La lega ottenuta fonde a circa 135°C, temperatura di 4°C più bassa rispetto a quella teorica e subisce un processo di ossidazione che interessa lo stagno a partire dai 200°C.

Al fine di controllare la morfologia, la polidispersività e la dimensione delle particelle sintetizzate, la sintesi della miscela eutettica è stata, successivamente, effettuata, prima in microemulsione e poi in presenza di soli tensioattivi.

Per le sintesi in microemulsione è stato utilizzato il sistema Acqua/AOT/Isottano e in tutte le sintesi effettuate è stata ottenuta la riduzione del solo bismuto allo stato metallico, con dimensioni medie intorno ai 18nm. È stata svolta, quindi, un'indagine per individuare quale fattore contrastasse la riduzione dello stagno ed effettuando alcune sintesi in soluzione acquosa a bassa concentrazione dei sali, sono stati ottenuti risultati analoghi. In base a tali risultati, si può concludere che per poter ottenere la lega eutettica SnBi è necessario lavorare con concentrazioni dei sali maggiori o uguali alle 0.2mol/L, concentrazione non utilizzabile nella sintesi in microemulsione, poiché questa diviene instabile. Questo risultato sperimentale induce a supporre una forte influenza degli aspetti cinetici nelle reazioni di riduzione.

Si è quindi passati alla sintesi della miscela eutettica in presenza dei tensioattivi CTAB o AOT, infatti, secondo quanto riportato in letteratura, questo tipo di molecole anfifiliche è in grado di modulare la dimensione delle particelle di precipitato circondandole durante la fase di nucleazione.

Sono state effettuate 5 sintesi in presenza del tensioattivo AOT e due sintesi in presenza del CTAB: l'utilizzo del CTAB ha portato all'ottenimento di particelle aventi dimensioni dell'ordine dei nanometri, ed in particolare, pari a circa 60nm per il bismuto e 80nm per lo stagno; dimensioni non raggiungibili attraverso l'utilizzo dell'AOT, per il quale solo nella prima sintesi sono state ottenute dimensioni pari a 65nm per il bismuto e 97nm per lo stagno (Figura 107). Possiamo concludere che attraverso l'utilizzo dei due tensioattivi è stato possibile ottenere campioni polidispersi recanti particelle di dimensioni nanometriche, tuttavia tali molecole presentano alcuni svantaggi quale la formazione di notevole quantità di schiuma per il CTAB e la limitata solubilità a freddo per quel che riguarda l'AOT.

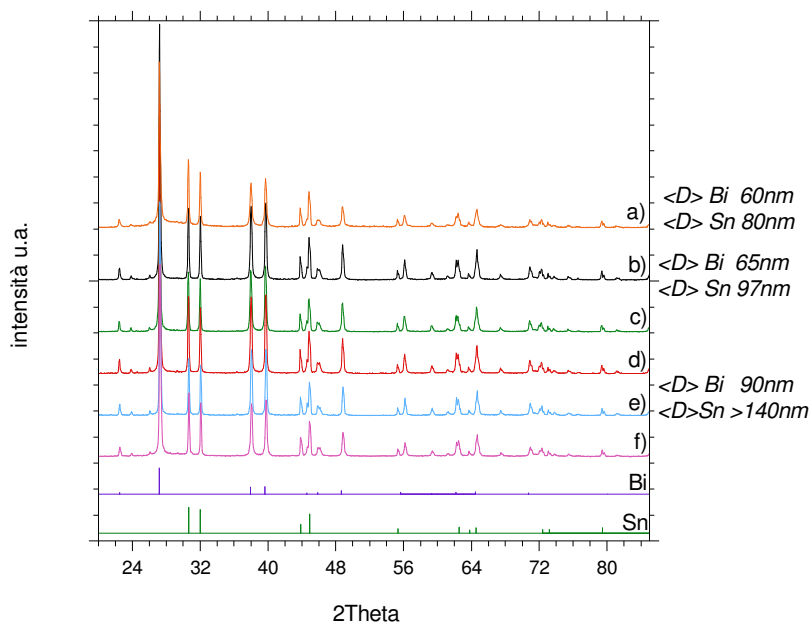


Fig.107 Spettri XRD dei campioni CTAB I a) e AOT b) I, c) II, d) III, e) IV, f) V; in basso sono riportate le card relative allo stagno e al bismuto metallici ricavate dalla banca dati PDF.

Per quanto riguarda la sintesi della lega CoBi, attraverso la riduzione chimica dei cloruri di cobalto e bismuto in soluzione acquosa, è stato possibile ottenere leghe a diversa composizione, tuttavia, in base ai risultati ottenuti, è necessario mettere in evidenza che la riduzione del

cobalto non si verifica utilizzando soluzioni di KBH_4 1M, utilizzate invece per l'eutettica SnBi, ma è necessario lavorare con soluzioni più concentrate (2M). Il cobalto ottenuto è amorfo e, in seguito al trattamento termico, cristallizza come Co_3B ; mentre il bismuto, in forma metallica, è costituito da particelle con dimensioni medie di circa 20nm (figura 108). Le micrografie TEM in campo chiaro hanno mostrato come tutti i campioni siano formati sia da particelle sferiche, ricche in bismuto, che da particelle di forma aciculare, ricche in cobalto.

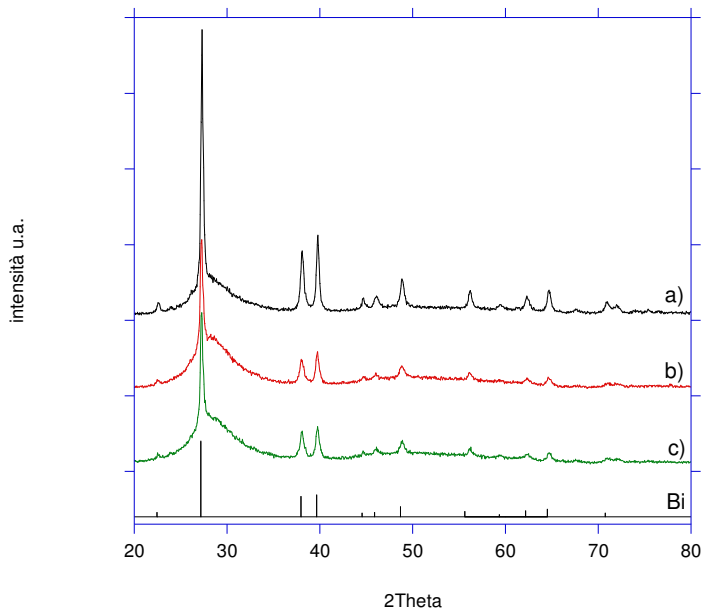


Fig. 108 Confronto tra gli spettri XRD dei campioni a) $\text{Co}_{10}\text{Bi}_{90}$ I, b) $\text{Co}_{10}\text{Bi}_{90}$ II e c) $\text{Co}_{15}\text{Bi}_{85}$ con in basso la card del bismuto metallico ricavata dalla banca dati PDF.

Si può concludere affermando che la riduzione chimica con KBH_4 in soluzione acquosa si è dimostrato un ottimo metodo per l'ottenimento di leghe nanocristalline esenti da piombo. Tuttavia al fine di ottenere buoni risultati molti parametri di reazione devono essere opportunamente modulati di volta in volta in funzione della coppia di metalli da ridurre.

Ringraziamenti

Quando ho iniziato a scrivere questa tesi pensavo che i ringraziamenti avrebbero riguardato strettamente il lavoro; poi la tragedia di cui sono stata vittima ha cambiato il mio modo di vedere la vita e ho capito che in questo mondo ciò che veramente conta sono i rapporti personali, tutto il resto può essere perso, cambiato, dimenticato...

Quando si perde una persona, invece, il vuoto che lascia è immenso, il mondo ti crolla addosso e solo con l'affetto di chi ci sta accanto si può superare il dolore, perché un abbraccio vale più di mille parole...e in certi casi il silenzio è d'oro.

I miei ringraziamenti vanno quindi ai miei genitori e a mio fratello, per la pazienza e la fiducia che hanno sempre riposto in me lasciando che seguissi il mio sogno e la mia strada, nonostante fosse in salita.

A zia Marina e Rosario per essere sempre stati presenti e per l'aiuto più grande ed immediato.

Agli amici più cari, da cui vorrei non separarmi mai: Roberto, Maurizio, Serena, Giancarlo, Manuela, Fabio, Anni, Floriana, Francesca e Enrico; grazie per le tante risate e i momenti trascorsi insieme.

A nonna Maria, Laura, Bruno, Claudia, Marisa, Maurizio, Marcella e Tony, vicini nonostante la distanza.

Un grazie di cuore a Gianna, Giorgio, Barbara, Giampiero, Lorena, Marco, Alessio, Daniela, Carmela, Efisio, Claudia, Alessio, Mattia, Nicola, per avermi accolta come "una di famiglia" e a Nanni, Stefania e Giuseppe per l'affetto che mi viene dato incondizionatamente: il mio unico rimpianto è non avervi conosciuto prima.

Un ringraziamento speciale va agli amici dell'aula studio e dell'aula C, per aver pianto e riso con me e per gli abbracci che non mi sono mai mancati: Stefania, compagna sincera, con me giorno per giorno, Fede, la mia piccola grande amica, uragano di vita, Prune, Milvio, Alessandro, Marcelus, Francesca, Fabio, Jimmi, Moses, Warlo, Valentina, Roberta, Simone, Paz, Dario, Vins, Antonella, Andrea, Valeria, Lucia, Goro, Gozi, Raffo e Nicola.

A tutti i miei colleghi: Francesca, per aver vinto, o quasi, la mia testardaggine, Martina, con la sua dolcezza, Alessandra, con la sua

tenacia, un grazie per aver condiviso con me gioie e dolori, con i quali siamo cresciute e diventate più forti; Danilo, insostituibile compagno di studiolo, Peppe, Claudia, Flavia, Daniela, Andrea, Federica, Carla, Francesca, Davide, Roberta e Elisabetta grazie per essermi stati vicini.

Un grazie ai laureandi che, passati per le mie grinfie, sono sopravvissuti: Roberta, compagna nelle giornate migliori e amica sincera, Marcella, Nicola, Francesco che mi hanno riportato il sorriso, e Alessandra.

Un sentito ringraziamento al mio supervisore, prof. Guido Ennas, che ha reso possibile questo lavoro e mi ha supportata nei giorni difficili, ai professori che mi sono stati vicini: prof. G. Marongiu, che ringrazio, inoltre, per l'aiuto nella stesura della tesi, prof. G. Paschina che mi ha apprezzata nel ruolo di assistente e grazie alla prof.ssa A. Corrias per l'importante sostegno morale.

Il ringraziamento più grande va a Simone, per aver sempre creduto in me ed avermi dato la forza di andare avanti nonostante le difficoltà.

Grazie per avermi dato l'amore, quello vero, che si incontra solo una volta nella vita, perché è una fortuna troppo grande, e per tutti i meravigliosi ed indimenticabili momenti trascorsi insieme.

Sorriderò e manterrò le mie promesse, perché sia fiero di me.

Vivrai in me, cammineremo e nuoteremo insieme, per sempre.

Bibliografia

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological Profile for Lead (Update)*. Draft for Public Comment. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1997;
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Case Studies in Environmental Medicine, Lead Toxicity*. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1992;
3. *Minerali e metalli pesanti*, Rainer, Ed. CorpoVerde;
4. *Metalli Tossici*, P.Eck, L. Wilson, Ed. Sinai,
5. *Lead Review*, Nordic Council of Ministers 2003;
6. *National Health and Nutrition Examination Survey*;
7. *Environmental Protection Agency (EPA)*;
8. *National Institute of Environmental Health Sciences (NIEHS)*, 1993;
9. *FDA Consumer magazine*, gennaio-febbraio 1998, Danger of Lead Still Linger;
10. *Direttiva 2000/53/CE del Parlamento europeo e del Consiglio*, del 18 settembre 2000, relativa ai veicoli fuori uso - Dichiarazioni della Commissione, Gazzetta ufficiale n. L 269 del 21/10/2000 pag. 0034 - 0043;
11. *Direttiva 2002/96/CE del Parlamento europeo e del Consiglio*, del 27 gennaio 2003 relativa a “ waste electrical and electronic equipment” (WEEE);
12. *Direttiva 2002/95/CE del Parlamento europeo e del Consiglio*, del 27 gennaio 2003 relativa alla restrizione sull'uso di alcune sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche; Official Journal L 037 , 13/02/2003 P. 0019 - 0023;
13. *GU n. 39 del 17-02-1992 - Supplemento Ordinario n. 31*;
14. *Supplemento Ordinario n. 128/L alla Gazzetta ufficiale italiana n. 182 del 7 agosto 2003*);
15. *Gazzetta Ufficiale* 176 del 30 luglio 2005;
16. *Corso di scienza e ingegneria dei materiali ceramici*; A. Licciulli, A. Greco;

17. *Diagrammi ternari*; G. L. Bendazzoli, November 22, 2007;
18. "Lead free Solders in Microelectronics", Abtew,M., Selvaduray,G.,
Mat. Sci. and Eng., 27 (2000), 95-141;
19. "The Real Cost of Lead Free Soldering", P. Zarrow, 2001, ITM
Consulting, Durham, NH;
20. "Nanosciienze e Nanotecnologie: una sfida ed una opportunità per la
ricerca italiana nel contesto europeo", S.Cannistraro, Analysis 2004;
21. "Nanotecnologie e ICT: Potenzialità e Prospettive", E. di Zitti,
D.Ricci, D.D.Caviglia, Mondo Digitale 2004;
22. "La corsa verso le Nanotecnologie" C.N.R Progetto Finalizzato
Materiali e Dispositivi Per L'Elettronica Dello Stato Solido,
Informa MALDESS 2005;
23. "Report on the IWGN workshop on nanotechnology, revolutionary
opportunities & social implications", Roco, M; Tomellini, R. , eds,
E.C.- Community research brochure: Bruxelles, 2002;
24. NSET workshop report, Roco, M, Bainbridge W.S., eds, NAT.
Sci. Foundation, Washington, 2001;
25. Benjamin,J.S.; Sci. Am. 234 (1976), pp. 40-49
26. Benjamin,J.S. and Volin,T.E.; Metall. Trans. 1979
27. "Chemical synthesis of nanostructured metals,metal alloys, and
semiconductors" Gonsalves, K.E., Rangarajan, S.P., Wang,J., Cap1:
(Handbook of nanostructured materials and nanotechnology),
volume I: Synthesis and processing; edited Nalwa 2000, by
Academic Press;
28. "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic
Nanoparticles", Cushing, B.L., Kolosnichenko, V.L., and
O'Connor, C.J., Chem. Rev. 2004, 104, 3893, 3946;
29. "Cobalt precipitation by reduction with sodium Borohydride",
Jianming Lu, D.B. Dreisinger , W.C. Cooper, Hydrometallurgy
45 (1997) 305-322;
30. "Borohydride Reductions of Metal Ions. A New Understanding of the
Chemistry Leading to Nanoscale Particles of Metals, Borides, and Metal
Borates", G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen,
Langmuir 1992, 8, 771-773;

31. "Synthesis of Nanoparticles by Borohydride Reduction and their Application", I.D. Dragieva, Z.B. Stoyanov, K.J. Klabunde, 44 (2001) 2187-2191 Acta Materialia Inc., Elsevier Science;
32. DLVO, Derjaguin e Landau (1941) Verwey e Overbeek (1948);
33. "Principi di Tecnologia Farmaceutiche", P.Colombo, P.L.Catellani, A.Gazzaniga, E.Menegatti, E.Vidale, Casa Editrice Ambrosiana;
34. "Nanoparticle Synthesis in Reverse Micelles", N. Pinna, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces;
35. "Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions", I.Capek, Advances in Colloid and Interface Science 2004;
36. "Shape and size control of barium chromate nanoparticles using reverse micelle", T. Nomura, T. Mori, H. Arima, Y. Konishi, Advanced Powder Technology, 20 (2009) 101-105;
37. "Studies on the kinetics of growth of silver nanoparticles in different surfactant solutions", Z. Khan, S. A. Al-Thabaiti, E.H. El-Mossalamy, A.Y. Obaid; Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 73 (2009) 284-288;
38. "Influences of different synthesis conditions on properties of Fe₃O₄ nanoparticles", H.Yan, J. Zhang, C. You, Z.Song, B.Yu, Y. Shen, Materials Chemistry and Physics 113 (2009) 46-52;
39. PDF, International Center for Diffraction Data, 1601 Park, Lane, Swarthmore, PA (USA).
40. Tavola dei potenziali standard di riduzione espressi in Volt e misurati a 25°C, 101KPa e 1M;
41. "Cobalt precipitation by reduction with sodium Borohydride", Jianming Lu, D.B. Dreisinger, W.C. Cooper, Hydrometallurgy 45 (1997) 305-322;
42. "Amorphous Metallic Powders Prepared by Chemical Reduction of Metal Ions with Potassium Borohydride in Aqueous Solution", A. Corrias, G. Ennas, G. Licheri, G. Marongiu, G. Paschina, Chem. Mater.; 1990; 2(4); 363-366;
43. "Amorphous Transition Metal-Boron Ultrafine Particles Prepared by Chemical Methods"; A. Corrias, G. Ennas, A. Musinu, G. Marongiu, G. Paschina; Chem. Mater.; 1993; 5(12); 1722-1726;

44. "Ternary AOT/water/hexane systems as "micellar sieves" for cyanine dye J-aggregates"; L.M. Nikolenko, A.V. Ivanchihina, S.B. Brichkin, V.F. Razumov; Journal of Colloid and Interface Science 332 (2009) 366–372;
45. "Influences of different synthesis conditions on properties of Fe_3O_4 ", Yan,H., Zhang, J., You, C., Song, Z., Yu, B., Shen, Y., Nanoparticles: materials chemistry and physics, 2008;
46. "Studies on the kinetics of growth of silver Nanoparticles in different surfactant solutions"; Khan, Z., Al-thabaiti,S.A., El-Mossalamy, E.H., Obaid, A.Y., Colloids and surfaces B: Biointerfaces 2009.